B. Müller

Frankfurt am Main 1973

Die Zweizentren-Dirac-Gleichung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Physik der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von
Berndt Müller
aus Markneukirchen

Frankfurt am Main
November 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität zu Frankfurt am Main

Dekan:	Prof.Dr. H. A. Müser
Leiter der Arbeit:	Prof.Dr. W. Greiner
Erstgutachter:	Prof.Dr. W. Greiner
Zweitgutachter:	Prof.Dr. W. Martienssen
Drittgutachter:	Prof.Dr. J. Eichler (Berlin)

Tag der mündlichen Prüfung: 20. DEZ 1973

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523706_0031

INHALTS-VERZEICHNIS

Abstract

Einleitung

1. Der Schwerionenstoß 1

1.1. Die dynamische Beschreibung 1

1.2. Entkopplung der Elektronenbewegung 4

1.3. Die halbklassische Näherung der Kernbewegung 9

1.4. Behandlung der Dynamik in der adiabatischen Näherung 18

1.5. Radiale Kopplung und Rotationskopplung 24

2. Das nichtrelativistische Zweizentren-Problem . . . 26

2.1. Erhaltungsgrößen 26

2.2. Transformation auf elliptische Koordinaten 29

2.3. Lösung der Differentialgleichungen 32

2.4. Eine Bemerkung zur Nicht-Anwendbarkeit des von Neumann-Wigner-Theorems 34

3. Das relativistische Zweizentren-Problem 38

3.1. Die Nicht-Separierbarkeit 38

3.2. Transformation der Dirac-Gleichung auf elliptische Koordinaten 41

3.3. Abspaltung der Variablen φ 45

3.4. Die Basisfunktionen 52

3.5. Auswertung der Matrixelemente 56

3.6. Behandlung des ausgedehnten Kerns 64

4. Numerische Ergebnisse 68

4.1. Die numerische Lösungsmethode 68

4.2 Symmetrische Systeme 72

4.3. Asymmetrische Systeme 74

Abstract

Einleitung

1. Der Schwerkraftbegriff 1
1.1. Die dynamische Beschreibung 1
1.2. Entkopplung der Elektronenbewegung 4
1.3. Die halbklassische Näherung der Kernbewegung 9
1.4. Behandlung der Dynamik in der adiabatischen Näherung 10
1.5. Radiale Kopplung und Rotationskopplung 24
2. Das nichtrelativistische Zweikörper-Problem 26
2.1. Erhaltungsgrößen 26
2.2. Transformation auf elliptische Koordinaten 29
2.3. Lösung der Differentialgleichungen 30
2.4. Die Bewertung zur Nicht-Anwendbarkeit des von Neumann-Wigner-Theorems 34
3. Das relativistische Zweikörper-Problem 39
3.1. Die Nicht-Separierbarkeit 39
3.2. Transformation der Dirac-Gleichung auf elliptische Koordinaten 41
3.3. Abspaltung der Variablen φ 45
3.4. Die Separationskonstante 52
3.5. Auswertung der Matrixelemente 56
3.6. Behandlung des ausgeschalteten Terms 64
4. Numerische Ergebnisse 66
4.1. Die numerische Lösungsmethode 66
4.2 Symmetrische Systeme 75
4.3. Asymmetrische Systeme 79

4.4. Level crossings 72

4.5. Pseudocrossings 76

4.6. Der Eintauchpunkt für überkritische Systeme 80

5. Das Vielelektronen-Problem 82

5.1. Der Hartree-Fock-Ansatz 82

5.2. Die relativistische Thomas-Fermi-Näherung für zwei Zentren 86

6. Anwendungen 89

6.1. Ionisation während des Stoßes 89

6.2. Dipol-Übergangs-Matrixelemente 94

6.3. Röntgenspektren aus Molekül-Übergängen 98

6.4. Auto-Ionisation von Positronen 101

6.5. Das Molekülpotential und Abweichungen im Streuquerschnitt 104

7. Anhang 108

7.1. Numerische Berechnung der radialen Matrixelemente 108

Literatur-Verzeichnis 110

Figuren-Beschreibungen 117

Figuren 1 - 18

ABSTRACT

During collisions of heavy ions with heavy targets below the Coulomb barrier adiabatic molecular orbitals are formed for the inner electrons. The deviations from adiabaticity lead to coupling between various states and can be treated in time-dependent perturbation theory. The molecular states may be highly relativistic. Therefore, the Dirac equation has to be used to obtain the energies and wave functions. The Dirac Hamiltonian is transformed into prolate spheroidal coordinates. A set of basis functions is proposed which allows to evaluate all matrix elements of the Dirac Hamiltonian analytically. The resulting matrix can be diagonalized by a computer code; finite nuclear charge distribution may be taken into account.

The numerical results are discussed for various characteristic systems, e.g. Br - Br , I - Au , U - U ,etc. . Finally, a survey of applications is given, such as ionization probabilities for inner shells, molecular X-rays, auto-ionization of positrons and deviations from Rutherford scattering. The work also contains a few remarks concerning the constants of motion in the non-relativistic two-centre problem and the non-crossing rules of states.

Einleitung

Die Beschreibung des Verhaltens eines oder mehrerer Elektronen im Feld zweier Atomkerne ist eines der fundamentalen Probleme der Quantenmechanik. Es enthält unter anderem die physikalische Begründung für das Phänomen der chemischen (kovalenten) Bindung und bildet daher die Brücke zwischen Chemie und Physik. Im Jahre 1927 gelang es W. Heitler und F. London[1] zum ersten Male, mit Hilfe eines Näherungsverfahrens, die Möglichkeit der Existenz eines H_2-Moleküls nachzuweisen und dessen physikalische Daten (Bindungsenergie,Bindungslänge) zu berechnen.

Wenig später gaben E. Teller[2] und E. A. Hylleraas[3] unabhängig voneinander Methoden an, um eine mathematisch exakte Lösung des nichtrelativistischen Einelektronenproblems zu erhalten. Einen dritten Lösungsansatz gab später noch G. Jaffé[4]. Die numerische Auswertung dieser Verfahren ist jedoch ziemlich aufwendig, sodaß die Energien höherer Zustände nur mit elektronischen Rechenmaschinen zu bestimmen sind. Die besten Rechnungen dazu aus jüngster Zeit - auch mit gewissen Abweichungen vom Coulomb-Potential - stammen von K. Helfrich und H. Hartmann[5].

Hartree-Fock-ähnliche Rechnungen zu Mehrelektronensystemen gibt es erst seit wenigen Jahren, wobei hier nur die Rechnungen von F. P. Larkins[6] erwähnt seien. Man geht dabei von einem begrenzten Satz von Basisfunktionen (Ein-, Zwei- oder auch Dreizentren-Funktionen) aus, in dem man die minimale Gesamtenergie sucht. Daher ist es schwierig anzugeben, wie gut die tatsächliche Konverganz der Rechnungen (nicht die Konvergenz inner-

halb des gewählten Basissystems!) ist. Die numerische Integration der Differentialgleichungen scheiterte bisher am numerischen Aufwand.

Angesichts dieser Schwierigkeiten und der Tatsache, daß Experimente bislang nur im Rahmen kleiner Energien (einige eV bis wenige keV) möglich waren, unterblieb eine umfangreiche Studie der entsprechenden relativistischen Gleichungen. Lediglich S. K. Luke et al.[7] haben die relativistischen Korrekturen des Einelektronenproblems in Störungstheorie erster Ordnung in $Z\alpha$ behandelt. Da man, wie in jedem Coulomb-Problem, immer Kontinuumslösungen neben den gebundenen Zuständen erhält, erscheint dieses Verfahren schon in zweiter Ordnung aussichtslos.

Gerade vom experimentellen Standpunkt aus kann man jedoch in Zukunft nicht auf eine in allen Ordnungen von $Z\alpha$ genaue Lösung des Zweizentren-Coulomb-Problems verzichten. Schwerionen-Beschleuniger erlauben es, zwei Atomkerne mit hohen Ladungszahlen kurzzeitig einander so weit anzunähern, daß auch die inneren Elektronenschalen dem Feld beider Kerne gleichermaßen angehören und Molekülorbitale ausbilden. Dies ist experimentell heute für $Z_1 + Z_2 = 130$ möglich, wo sich relativistische und nichtrelativistische Rechnungen bereits um 50% unterscheiden. Ferner ist eine relativistische Behandlung in all jenen Fällen unerläßlich, in denen die Erzeugung von Positronen während des Stoßvorgangs auftritt.

In dieser Arbeit soll eine umfassende Beschreibung der elektrischen Vorgänge während des Schwerionenstoßes gegeben werden, wobei die Elektronenbewegung durchweg relativistisch behandelt wird. Dabei bieten sich zwei

Wege des Vorgehens an, die analytisch bzw. synthetisch genannt werden können. Hier soll der analytische beschritten werden, indem zuerst das Problem in seiner ganzen Komplexität formuliert und dann Schritt für Schritt auf das überschaubare Problem eines Elektrons im Feld zweier ruhender Atomkerne - die Zweizentren-Dirac-Gleichung - reduziert wird. Für diese sollen die Energien und Wellenfunktionen der gebundenen Zustände berechnet werden. Ferner sollen einige experimentelle Möglichkeiten im Vordergrund stehen.

Als zukünftige Aufgaben bleiben die Behandlung des Vielelektronenproblems und die Bestimmung der Zustände der beiden Dirac-Kontinua.

1. DER SCHWERIONEN-STOSS

1.1. Die dynamische Beschreibung

Wir wollen zunächst den Gegenstand der Untersuchung genau festlegen. Er sei der Stoßvorgang zwischen einem Target-Atom und einem Projektil-Ion, bei dem jede Einwirkung von außen - abgesehen natürlich von der Beschleunigung des Projektils zu Beginn - vernachlässigt werden kann. Das System aus den beiden Kernen und den ihnen zugehörigen Elektronen (sowie dem Strhlungsfeld) sei also abgeschlossen.

Es wird dann beschrieben durch eine Wellenfunktion Ψ, die von den Koordinaten $\vec{r}_{N_i}$, $i = 1,\ldots,(A_1+A_2)$ der Nukleonen und den Koordinaten $\vec{r}_{e_i}$, $i = 1,\ldots,\zeta \leq (Z_1+Z_2)$ der anwesenden Elektronen abhängt. Die zeitliche Entwicklung dieser Wellenfunktion wird bestimmt durch die Schrödinger-Gleichung

$$E\,\Psi(\vec{r}_{N_i},\vec{r}_{e_i},t) = H\,\Psi(\vec{r}_{N_i},\vec{r}_{e_i},t)\,, \qquad (1.1.1)$$

in der H den Hamilton-Operator des Gesamtsystems darstellt. An dieser Stelle kann die stationäre Schrödinger-Gleichung verwendet werden, da das Stoßsystem als abgeschlossen angesehen wird, und daher H nur von den Koordinaten der Teilchen, nicht aber von der Zeit explizit abhängt. Die Koordinaten seien dabei im Schwerpunktsystem angegeben. (Dabei setzen wir voraus, daß ein solches System eindeutig definiert werden kann. Dies ist in einer relativistischen Theorie nicht mehr ohne weiteres gegeben.[8] In unserem Fall können wir jedoch davon ausgehen, daß die Kernbewegung ($v \leq c/10$) nicht-relativistisch ist und, da

sie den überwiegenden Teil der Masse enthält, ein Schwerpunktsystem festlegt. Natürlich ist dann eine der Koordinaten $\vec{r}_{N_i}$, $\vec{r}_{e_i}$ überflüssig, da der Schwerpunkt bereits abseparíert wurde.)

Dann läßt sich H zerlegen in eine Summe :

$$H = H_{CM} + \sum_{i=1}^{A_1+A_2} T_{N_i} + \sum_{i=1}^{\zeta} D_{e_i} + \sum_{i<j}^{A_1+A_2} H_{N_i N_j} + \\ + \sum_{i<j}^{\zeta} H_{e_i e_j} + \sum_{i=1}^{\zeta} \sum_{j=1}^{A_1+A_2} H_{e_i N_j} \quad . \qquad (1.1.2)$$

Der erste Ausdruck stellt die Schwerpunktsenergie dar, der zweite und dritte die kinetischen Energien der Nukleonen und Elektronen, wobei bereits T zur Bezeichnung des nicht-relativistischen und D zur Bezeichnung des relativistischen Operators Verwendung gefunden hat. Die drei letzten Terme enthalten die Wechselwirkung der Nukleonen und Elektronen untereinander und die Wechselwirkung der Nukleonen mit den Elektronen.

Die einzelnen Teile haben folgende Form :

$$H_{CM} = \frac{1}{2} v_{CM} \left(\sum_{i=1}^{A_1+A_2} m_{N_i} \right) + H^e_{CM} \quad , \qquad *) \qquad (1.1.3)$$

$$T_{N_i} = \frac{p_{N_i}^2}{2 m_{N_i}} \qquad (i = 1, \ldots, A_1 + A_2) \quad , \qquad (1.1.4)$$

$$D_{e_i} = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p}_{e_i} + \beta m_e c^2 \qquad (i = 1, \ldots, \zeta) \quad . \qquad (1.1.5)$$

*) Hier muß auch die elektronische Schwerpunktsenergie H^e_{CM} erscheinen, die sich aufgrund der relativistischen Bewegung der Elektronen aber nur schwer explizit angeben läßt. Da sie sicher weniger als 0.1% der gesamten Schwerpunktsenergie ausmacht, vernachlässigen wir sie fortan. Für schwere Teilchen, wie Myonen oder Antiprotonen wäre dies nicht ohne weiteres möglich.

Die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander und der Elektronen mit den Nukleonen sind rein elektromagnetischer Natur (schwache Wechselwirkungen und Gravitation spielen hier keine Rolle), wobei bei den Elektronen der Austauschterm berücksichtigt werden muß. Wir werden darauf später (Kap. 5) zurückkommen. Die Wechselwirkung der Nukleonen untereinander soll uns hier nicht näher interessieren, abgesehen von der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Kernen.

1.2. Entkopplung der Elektronenbewegung

Da die träge Masse der Kerne wesentlich größer ist als die der Elektronen ($m_N/m_e > 1800$), sollte es möglich sein, Kernbewegung und Elektronenbewegung zu entkoppeln. Wir gehen zunächst davon aus, daß sich die Wellenfunktion der Nukleonen zerlegen läßt in zwei orthogonale Teile $|\Psi_{A_1}\rangle$ und $|\Psi_{A_2}\rangle$, welche die beiden Atomkerne beschreiben. Die beiden Kerne sollen sich also nicht überlappen und keine Nukleonen austauschen. Ferner sollen sich $|\Psi_{A_1}\rangle$ und $|\Psi_{A_2}\rangle$ während des Stoßvorgangs nicht verändern. Diese Voraussetzung ist keineswegs selbstverständlich, da schon weit unterhalb der Coulomb-Barriere die beiden Kerne Coulomb-Anregung erfahren können. Bei zwei Urankernen liegt die Schwelle dafür bei etwa 100 fm Abstand.

Dann können wir die Schwerpunkte der beiden Kerne definieren und alle Nukleonen-Koordinaten abseparieren, bis auf die Relativkoordinate $\vec{R}$ zwischen den Schwerpunkten der beiden Kerne. Das Verfahren, die Schwerpunkts-Wellenfunktion $|\Psi_{CM}\rangle$ und die inneren Kernwellenfunktionen $|\Psi_{A_1}\rangle$ und $|\Psi_{A_2}\rangle$ unter diesen Voraussetzungen herauszuprojizieren, ist allgemein bekannt[9] und soll hier übergangen werden. Das Resultat ist unmittelbar einsichtig :

$$E\,\Psi(\vec{R},\vec{r}_{e_i}) = \tilde{H}\,\Psi(\vec{R},\vec{r}_{e_i}) \quad . \qquad (1.2.1)$$

Dabei sind aus $\tilde{H}$ bereits die von $\vec{R}$ und $\vec{r}_{e_i}$ unabhängigen Energien subtrahiert worden :

$$\tilde{H} = T_{\vec{R}} + \sum_{i=1}^{\zeta} D_{e_i} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} +$$

$$+ \sum_{i=1}^{\zeta} H_{nucl,e_i}(\vec{R},\vec{r}_{e_i}) + \sum_{i<j}^{\zeta} H_{e_i e_j} \quad . \qquad (1.2.2)$$

Im Prinzip kann zwischen den Kernen infolge ihrer Relativbewegung auch eine magnetische Wechselwirkung stattfinden, ebenso möglicherweise eine Spin-Bahn- oder Spin-Spin-Wechselwirkung. Alle diese Ausdrücke enthalten jedoch einen Faktor $(v/c)^2$ - v ist die Geschwindigkeit der Kerne -, der für die von uns betrachteten Kollisionen (unterhalb der Coulomb-Barriere) kleiner als 0.01 ist. Wir vernachlässigen sie daher gegenüber dem Term der Coulomb-Abstossung.

Nun verlangen wir, daß die verbleibende Wellenfunktion $\Psi(\vec{R},\vec{r}_{e_i})$ guten Drehimpuls besitze, da wir alle Mechanismen, die diesem System Drehimpuls entziehen oder zuführen könnten (etwa Quadrupolanregungen der Kerne), ausdrücklich ausdrücklich ausgeschlossen haben. Dann läßt sich $\Psi(\vec{R},\vec{r}_{e_i})$ in der Form

$$\Psi(\vec{R},\vec{r}_{e_i}) = \sum_{\lambda L J} \phi_{\lambda L J I}(R)\left[i^L Y_L(\theta,\varphi) \otimes \psi_{\lambda J}(\vec{r}_{e_i},R)\right]_{IM} \qquad (1.2.3)$$

schreiben[10]. Dabei ist $\vec{R} = (R,\theta,\varphi)$ in Polarkoordinaten, $\phi_{\lambda L J I}$ die Wellenfunktion der Relativbewegung und $\psi_{\lambda J}$ enthält alle Elektronen-Wellenfunktionen. λ bezeichne alle Quantenzahlen außer dem Drehimpuls L der Relativbewegung und dem Gesamtdrehimpuls J der Elektronen. Natürlich bleiben während des Stoßvorgangs nur I und M erhalten, während Drehimpuls von der Relativbewegung auf die Elektronen übertragen werden kann und umgekehrt.

Im allgemeinen ist es unzweckmäßig, die Schrödingergleichung für ein so kompliziertes System in einem inertialen Schwerpunkts-Koordinatensystem zu lösen, da in diesem die felderzeugenden Ladungen (die Kerne) laufend ihre Position verändern. Wir transformieren daher zunächst

in ein System, in dem sich nur noch der Kernabstand verändert, nicht mehr hingegen die Orientierung der Verbindungslinie der beiden Kerne. Außer im (physikalisch beliebig unwahrscheinlichen) Spezialfall einer genau zentralen Kollision verlangt dieses Vorgehen ein mitrotierendes Bezugssystem, dessen Winkelgeschwindigkeit $\vec{\Omega}$ von der Zeit abhängt.

Doch zunächst zur quantenmechanischen Beschreibung eines solchen Vorhabens. Die elektronische Wellenfunktion $\psi_{\lambda J}(\vec{r}_{e_i}, R)$ sei nicht im Schwerpunktsystem bekannt, sondern im rotierenden (intrinsischen) System $\tilde{\psi}_{\lambda J}(\vec{r}_{e_i}', R)$, dessen Koordinaten mit $\vec{r}_{e_i}'$ bezeichnet seien. Der Zusammenhang zwischen $\psi_{\lambda J}$ und $\tilde{\psi}_{\lambda J}$ ist gegeben durch

$$\psi_{\lambda J m}(\vec{r}_{e_i}) = \sum_{m'} D^{J}_{m m'}{}^{*}(\varphi, \theta, \delta)\, \tilde{\psi}_{\lambda J m'}(\vec{r}_{e_i}') \quad . \qquad (1.2.4)$$

Dabei ist noch δ als dritter Eulerwinkel eingeführt worden. Diese Darstellung kann man in den Ausdruck für die Gesamtwellenfunktion Ψ (1.2.3) einsetzen und erhält schließlich, wenn man die Winkelfunktionen zusammenfaßt[10], den folgenden Ausdruck :

$$\Psi(\vec{r}_{e_i}', R, \theta, \varphi) = \sum_{\lambda J M'} \tilde{\Phi}_{\lambda J I M'}(R)\, D^{I}_{M M'}{}^{*}(\varphi, \theta, \delta) \times$$

$$\times\, \tilde{\psi}_{\lambda J M'}(\vec{r}_{e_i}', R) \quad . \qquad (1.2.5)$$

Die neuen Relativ-Wellenfunktionen $\tilde{\Phi}$ hängen mit den alten über die Gleichung

$$\tilde{\Phi}_{\lambda J I M'}(R) = \sum_{L} \Phi_{\lambda L J I}(R)\, i^{L} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}}\, (L J 0 M' | I M') \qquad (1.2.6)$$

zusammen. Damit haben wir die Rotation ausgeführt, denn Ψ hängt jetzt nur noch von den Koordinaten des mitrotierenden Bezugsystems ab.

In unserem Fall hat man allerdings zu beachten, daß die intrinsischen Wellenfunktionen $\tilde{\psi}_{\lambda J m'}$ der Elektronen J nicht als Quantenzahl eines guten Elektronen-Drehimpulses enthalten. Das hängt damit zusammen, daß für die Bewegung eines (oder mehrerer) Teilchen im Feld zweier Coulombzentren nur die Drehimpulskomponente in Richtung der Verbindungsachse der beiden Zentren erhalten bleibt, nicht jedoch der Betrag des Drehimpulses*). Die "Quantenzahlen" J und folglich auch L dürfen also in dem eben skizzierten Formalismus nur als asymptotische Quantenzahlen in dem Sinne verstanden werden, daß für $R \rightarrow \infty$, d.h. für die getrennten Atome, die Wellenfunktionen $\tilde{\psi}_{\lambda J m'}$ und $\Phi_{\lambda J L I}$ Funktionen zu gutem Drehimpuls J bzw. L darstellen. Entsprechend gilt die Beziehung (1.2.6) auch erst im Grenzfall $R \rightarrow \infty$. Das ändert jedoch nichts an der globalen Gültigkeit der die Rotation der Gesamt-Wellenfunktion beschreibenden Gleichung (1.2.5), da in dieser J nur zur Kennzeichnung der Elektronen-Wellenfunktionen $\psi_{\lambda J m'}$, nicht aber als Drehimpuls-Quantenzahl auftritt. Für eine ausführliche Diskussion dieser Methode sei auf die Arbeit von J. Y. Park et al.[10] verwiesen.

Die Kopplung zwischen der Relativbewegung der Kerne und der Elektronenbewegung geschieht in dieser Darstellung über den Operator der kinetischen Energie der Relativbewegung. Dieser ist nämlich gegeben durch

$$T_{\hat{R}} = \frac{p_{\hat{R}}^2}{2\mu} = \frac{p_R^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu R^2} \quad , \qquad (1.2.7)$$

*) Auch diese Aussage gilt nur dann im strengen Sinne, wenn die beiden Kerne nicht deformiert sind, sondern jeder für sich ein Zentralfeld erzeugen.

wobei $p_R = -i\hbar\frac{\partial}{\partial R}$ ist, μ die reduzierte Masse des Systems und L den Operator des Bahndrehimpulses der beiden Kerne bezeichnet. p_R wirkt, außer auf die Kernwellenfunktionen, auch auf die Wellenfunktionen $\tilde{\psi}_{\lambda J m}(\vec{r}_{e_i}', R)$ der Elektronen. L läßt sich in einer Weise schreiben, die den Zusammenhang mit dem elektronischen Drehimpuls J verdeutlicht. Beachtet man nämlich, daß der Gesamt-Drehimpuls I = L+J erhalten bleibt, so hat man[10]

$$T_{\vec{R}} = \frac{p_R^2}{2\mu} + \frac{I^2}{2\mu R^2} - \frac{\vec{I}\cdot\vec{J}}{\mu R^2} + \frac{J^2}{2\mu R^2} \quad . \qquad (1.2.9)$$

Der zweite Term enthält dabei den zeitlich unveränderlichen Gesamt-Drehimpuls I; der letzte Term ist im allgemeinen sehr klein gegenüber den anderen wegen des kleinen Elektronenspins : $J \ll I$.

1.3. Die halbklassische Näherung der Kernbewegung

Das so allgemein formulierte Problem wäre jetzt durch eine Partialwellenanalyse zu lösen. Da wir uns aber nicht für die Einzelheiten der Bewegung der Atomkerne interessieren, empfiehlt es sich, diesen Teil der Schrödingergleichung nur näherungsweise zu behandeln. Dabei befinden wir uns in der glücklichen Lage, daß die quantenmechanischen Abweichungen von der klassischen Coulomb-Trajektorie der Atomkerne sehr klein sind, d.h. daß die Relativwellenfunktion $\phi(\vec{R})$ sehr gut durch eine Deltafunktion angenähert werden kann, wenn die Kopplung mit den viel leichteren Elektronen betrachtet wird.

Die allgemeine Bedingung dafür, daß ein solches Vorgehen zulässig ist, ist durch

$$\eta = Z_1 Z_2 \frac{e^2}{\hbar c} \frac{c}{v} \gg 1 \qquad (1.3.1)$$

gegeben[11]. Für alle Ion-Atom-Kollisionen unterhalb der Coulomb-Barriere und $Z_1, Z_2 \gtrsim 5$ ist diese Bedingung erfüllt; für einen U-U-Stoß an der Coulomb-Barriere[12] hat man $\eta > 500$. Nur bei Streuvorgängen mit sehr leichten Projektilen (H^+, α-Teilchen) darf man die Näherung nicht immer machen; es genügt ein kürzester Abstand von etwa 100 fm, um die Bedingung (1.3.1) auch dann gültig zu erhalten.

Indem wir also die Bewegung der Kerne klassisch annähern, bleibt eine Schrödinger-Gleichung einzig für die Wellenfunktion der Elektronen übrig. Diese hat die Form

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_{e_K}) = \Big[\sum_{i=1}^{\zeta} \left(D_{e_i} + V_{e_i}(\vec{r}_{e_i}, \vec{R}(t)) \right) + \sum_{i<j}^{\zeta} H_{e_i e_j}(|\vec{r}_{e_i} - \vec{r}_{e_j}|) \Big] \psi(\vec{r}_{e_K}) \; . \qquad (1.3.2)$$

Der wesentliche Unterschied zur Gleichung (1.2.1) liegt darin, daß die neue Schrödinger-Gleichung kein abgeschlossenes System von Teilchen mehr beschreibt. Deshalb hängt der Hamilton-Operator nicht nur von den Koordinaten der beschriebenen Teilchen ab, sondern noch von dem äußeren Parameter $\vec{R}(t)$. Das hat zur Folge, daß die stationäre Schrödinger-Gleichung nicht zur Beschreibung der elektronischen Wellenfunktion ausreicht, sondern durch die zeitabhängige Gleichung ersetzt werden muß. Dies steht in völligem Einklang mit der Erwartung, daß man während des Streuvorgangs keine stationären Elektronenniveaus erwartet, sondern Übergänge zwischen verschiedenen Niveaus, die ihrerseits in Energie und Form zeitlichen Veränderungen unterliegen.

Wir sind nun soweit, daß wir, wie bei der quantenmechanischen Beschreibung der Kerne, zum mitrotierenden Koordinatensystem übergehen können. Da die Schwerpunkte der beiden Kerne in der halbklassischen Näherung zu jedem Zeitpunkt einen genau festgelegten Ort haben, sind die Koordinaten des rotierenden Systems zu jedem Zeitpunkt t durch Angabe der Winkelgeschwindigkeit $\vec{\Omega}(t)$ dieses Systems festgelegt :

$$\vec{r}_{e_i}' = \vec{r}_{e_i}'(\vec{r}_{e_i}, \vec{\Omega}(t)) \; . \qquad (1.3.3)$$

Die Transformation der Gleichung (1.3.2) in das rotierende System geschieht einfach dadurch, daß man die rechte Seite in dem neuen Koordinatensystem hinschreibt (wegen der speziellen Form des Operators braucht man nur alle $\vec{r}_{e_i}$ durch $\vec{r}_{e_i}'$ zu ersetzen, und $\vec{R}(t)$ geht durchweg in $R(t) = |\vec{R}(t)|$ über), während man auf der linken Seite

beachten muß, daß im rotierenden System $\frac{\partial}{\partial t}$ durch[13]

$$\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{\zeta} \frac{\partial \vec{r}_{e_i}'}{\partial t} \cdot \nabla_{e_i}' \qquad (1.3.4)$$

zu ersetzen ist.

Man sieht leicht ein, daß für ein beliebiges rotierendes System gilt :

$$\frac{\partial \vec{r}_{e_i}'}{\partial t} = - \vec{\Omega}(t) \times \vec{r}_{e_i}' \quad . \qquad (1.3.5)$$

Setzt man dies in den Ausdruck (1.3.4) ein, so erhält man

$$\frac{\partial}{\partial t} \longrightarrow \frac{\partial}{\partial t} - \sum_{i=1}^{\zeta} [\vec{\Omega}(t) \times \vec{r}_{e_i}'] \cdot \nabla_{e_i}' =$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} - \sum_{i=1}^{\zeta} \vec{\Omega}(t) \cdot [\vec{r}_{e_i}' \times \nabla_{e_i}'] \quad . \qquad (1.3.6)$$

Beachtet man, daß der Ausdruck in der eckigen Klammer (bis auf Faktoren $(-i\hbar)$) genau den Drehimpuls $\vec{J}_{e_i}$ der einzelnen Elektronen darstellt, so lautet das Transformationsgesetz :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \vec{\Omega}(t) \cdot \sum_{i=1}^{\zeta} \vec{J}_{e_i}' =$$

$$= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \vec{\Omega}(t) \cdot \vec{J}_{ee}' \quad . \qquad (1.3.7)$$

Um dies mit dem Ergebnis der quantenmechanischen Überlegung zu vergleichen, bedenke man, daß die Winkelgeschwindigkeit des mitrotierenden Systems (klassisch) durch den Gesamtdrehimpuls I

$$\vec{\Omega}(t) = \frac{\vec{I}}{\mu R(t)^2} \qquad (1.3.8)$$

gegeben ist. Man hat also die gleiche Korrektur aufgrund der Kopplung der Bewegung der Kerne an die der Elektronen wie in Gleichung (1.2.9). Terme proportional J^2 sind vernachlässigt, wenn man die Einwirkung der Elektronen auf

die Kernbewegung außer acht läßt.

Es ist lehrreich, die Transformation auf ein rotierendes Koordinatensystem noch von einem zweiten Standpunkt aus zu beleuchten. Wir erinnern uns zu diesem Zweck daran, daß wir die Wellenfunktion der Elektronen mittels der Dirac-Gleichung beschreiben wollen. Diese läßt sich ohne weiteres in einer allgemein kovarianten Form angeben. Für ein Elektron - worauf wir uns an dieser Stelle beschränken wollen - lautet sie

$$(g^{\mu\nu}\Gamma_\mu\pi_\nu - m_e c^2)\,\psi = 0 \quad . \qquad (1.3.9)$$

Dabei ist $g^{\mu\nu}$ der metrische Tensor, Γ_μ der Vierervektor der Dirac'schen Matrizen und π_ν der verallgemeinerte Viererimpuls, der die elektromagnetischen Felder mitenthält. In einem beliebigen Koordinatensystem sind die Dirac-Matrizen durch die Antivertauschungsrelationen

$$\Gamma_\mu\Gamma_\nu + \Gamma_\nu\Gamma_\mu = 2g_{\mu\nu} \qquad (1.3.10)$$

bestimmt. Sie fallen also nicht unbedingt mit den üblicherweise gebräuchlichen Matrizen $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_0$ zusammmen, welche die Relationen

$$[\gamma_\alpha, \gamma_\beta]_+ = 2\delta_{\alpha\beta} \qquad (1.3.11)$$

erfüllen.

Der Einfachheit halber wählen wir im rotierenden System Polarkoordinaten $(r,\varphi,z,ct) = x^\mu$ und legen die z-Achse in Richtung von $\vec{\Omega}(t)$. Dann ist der metrische Tensor gegeben durch[15]:

$$g_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & r^2 & 0 & \frac{\Omega r^2}{c} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \frac{\Omega r^2}{c} & 0 & -1+\frac{\Omega^2 r^2}{c^2} \end{pmatrix}$$

$$g^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2}-\frac{\Omega^2}{c^2} & 0 & \frac{\Omega}{c} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \frac{\Omega}{c} & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (1.3.12)$$

für beliebig zeitabhängiges $\Omega(t)$. Er beschreibt eine Lorentz-Metrik in einem rotierenden Bezugsystem, also einen nicht gekrümmten Raum. Genau genommen, hätte man den metrischen Tensor zu verwenden, der Lösung der Einstein'schen Feldgleichungen im materieerfüllten Raum ist, d.h. der die Gleichungen[15]

$$G_{\mu\nu} = (R_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2} g_{\mu\nu} R) = -\frac{8\pi\kappa}{c^2} T_{\mu\nu}$$

erfüllt. Der Energie-Impuls-Tensor $T_{\mu\nu}$ [15]

$$T_{\mu\nu} = \rho_0 \frac{dx_\mu}{ds}\frac{dx_\nu}{ds} + \frac{1}{c^2}\left(F_{\mu\alpha}F^{\alpha}{}_{\nu} + \frac{1}{4} g_{\mu\nu} F_{\alpha\beta}F^{\alpha\beta}\right)$$

enthält die Bewegungsenergie der Kerne und Elektronen, sowie die Energie des elektromagnetischen Feldes $F_{\mu\nu}$. Deren Gravitationswirkung und damit die Raumkrümmung ist vernachlässigbar klein.

Man rechnet mit Hilfe der Beziehungen (1.3.11) nach, daß die vier Matrizen

$$\Gamma_\mu = \left(\gamma_1, r\gamma_2, \gamma_3, i\gamma_0 + \frac{\Omega r}{c}\gamma_2\right) \qquad (1.3.13)$$

gerade die Vertauschungsrelationen (1.3.10) erfüllen; z.B. ist :

$$[\Gamma_4,\Gamma_4]_+ = i^2[\gamma_0,\gamma_0]_+ + 2i\frac{\Omega r}{c}[\gamma_0,\gamma_2]_+ +$$

$$+\frac{\Omega^2 r^2}{c^2}[\gamma_2,\gamma_2]_+ = -2+2\frac{\Omega^2 r^2}{c^2} = 2g_{44} \,. \qquad (1.3.14)$$

Wir können jetzt den Dirac-Operator unmittelbar im rotierenden System hinschreiben :

$$g^{\mu\nu}\Gamma_\mu \Pi_\nu = \gamma_1\Pi_1 + r\gamma_2\left[\left(\frac{1}{r^2}-\frac{\Omega^2}{c^2}\right)\Pi_2 + \frac{\Omega}{c}\Pi_4\right] +$$

$$+\gamma_3\Pi_3 + \left(\frac{r\Omega}{c}\gamma_2 + i\gamma_0\right)\left(\frac{\Omega}{c}\Pi_2 - \Pi_4\right) =$$

$$= \gamma_1\Pi_1 + \gamma_2\frac{1}{r}\Pi_2 + \gamma_3\Pi_3 + i\gamma_0\left(\frac{\Omega}{c}\Pi_2 - \Pi_4\right) . \qquad (1.3.15)$$

Bedenken wir, daß wir Polarkoordinaten eingeführt haben, so ist das nichts weiter als

$$\vec{\gamma}\cdot\vec{\Pi} - i\gamma_0\Pi_4 + i\gamma_0\frac{(\vec{\Omega}\times\vec{r})\cdot\vec{\Pi}}{c} \qquad (1.3.16)$$

in vektorieller Schreibweise. Multiplikation mit β und c und Einsetzen in (1.3.9) liefert

$$\left(c\vec{\alpha}\cdot\vec{\Pi} - \vec{\Omega}\cdot(\vec{r}\times\vec{\Pi}) + eA_0 + \beta m_e c^2\right)\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi \,. \qquad (1.3.17)$$

Dies ist fast das gleiche Ergebnis,das wir mittels der Transformation des Zeitoperators erhalten hatten. Interessant ist der zusätzlich auftretende Term

$$\Omega\cdot\left(\vec{r}\times\frac{e}{c}\vec{A}\right) = \frac{e}{c}(\vec{\Omega}\times\vec{r})\cdot\vec{A} \equiv \vec{s}\cdot\vec{A} \,, \qquad (1.3.18)$$

wobei $\vec{s}$ der durch die Rotation des Koordinatensystems wegtransformierte Strom des Elektrons ist. Man macht sich das anschaulich am besten so klar, daß man ein Elektron betrachtet, das in dem inertialen Schwerpunktsystem in Ruhe ist. Im rotierenden System vollführt es eine scheinbare Kreisbewegung, besitzt also einen scheinbare Strom der

Größe $-\frac{e}{c}\vec{\Omega}\times\vec{r}$. Dieser muß in den Bewegungsgleichungen durch einen expliziten Gegenterm ausgeglichen werden. Der Ausdruck (1.3.18) ist also erforderlich, wenn man für $\vec{A}$ das externe Feld $\vec{A}_{ex}$, das z.B. durch die Kernbewegung erzeugt wird, einsetzt. Gleichzeitig enthält $\vec{A}$ aber auch den Operator des freien Strahlungsfeldes, das zur Emission von Photonen, also zu Strahlungsübergängen zwischen verschiedenen Elektronenniveaus führt (siehe Kap. 6.3.). Berücksichtigt man dies, so führt der Term (1.3.18) außerdem zu Bremsstrahlung der rotierenden Elektronen, also zu einer Art Synchrotronstrahlung.

Genau die gleichen Ausdrücke müssen auch für die Kerne in dem rotierenden Koordinatensystem existieren; man erhält sie, wenn man im Operator (1.2.9) für die kinetische Energie der Kerne den verallgemeinerten Impuls $\vec{p}_R - \frac{e}{c}\vec{A}$ einsetzt. Der Ausdruck beschreibt dann die Bremsstrahlung der beiden Kerne.

Ein weiterer feiner Unterschied zwischen Gl. (3.1.17) und dem etwa in Gl.(1.3.8) abgeleiteten Ausdruck liegt allerdings darin, daß hier auch die elektromagnetische Wechselwirkung relativistisch behandelt wird. Streng genommen, hängt das elektromagnetische Potential eben nicht nur vom dreidimensionalen Abstand der Raumpunkte ab, wie wir es vorhin angenommen hatten, sondern es muß in einem rotierenden System retardiert behandelt werden. Wir wollen uns an dieser Stelle darauf beschränken, prinzipiell zu erläutern, wie sich diese Retardierung beschreiben läßt, da die von uns betrachteten Streuvorgänge noch wenig relativistisch sind: $v/c \leq 1/10$.

Das Viererpotential A_μ ist allgemein gegeben durch die Maxwellgleichungen

$$\Box A_\mu = \frac{4\pi}{c} j_\mu \qquad (1.3.19)$$

mit der Zusatzforderung $\partial^\mu A_\mu = 0$ (Lorentz-Bedingung). j_μ stellt dabei den felderzeugenden Viererstrom dar (in unserem Fall die beiden aneinander streuenden Kerne). Für Punktkerne z.B. hätte man anzusetzen :

$$j_\mu = e\left\{\dot{\vec{R}}(t)\,\delta(\vec{r}-\vec{R}),\; c\,\delta(\vec{r}-\vec{R})\right\} . \qquad (1.3.20)$$

Der Vierer-Laplace-Operator $\Box$ ist in einem beliebigen Koordinatensystem gegeben durch

$$\Box = (-\|g_{\mu\rho}\|)^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial x^\mu}\, g^{\mu\nu} (-|g_{\mu\rho}|)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial x^\nu} . \qquad (1.3.21)$$

Für ein rotierendes Bezugsystem läßt sich dieser Ausdruck leicht auswerten; wir wollen nur das Ergebnis notieren :

$$\Box_{rot} = \Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \left[\frac{\vec{\Omega}}{c}\cdot(\vec{r}\times\nabla)\right]^2 + 2\frac{\vec{\Omega}}{c^2}\cdot(\vec{r}\times\nabla)\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\dot{\vec{\Omega}}}{c}\cdot(\vec{r}\times\nabla) . \qquad (1.3.22)$$

Für zeitlich nicht schnell veränderliche Felder (mit solchen haben wir es zu tun) sind die Korrekturen proportional zu $(\Omega/c)^2$, also von derselben Größenordnung wie die magnetischen Wechselwirkungen, die vom Strom der sich bewegenden Kerne herrühren.

Wir beschließen damit den Versuch, eine Gleichung für die Elektronenbewegung in dem Bezugsystem aufzustellen, das mit der Verbindungslinie der beiden Atomkerne mitrotiert. Im folgenden werden wir immer von der Gleichung (1.3.2) in Verbindung mit den Substitutionen (1.3.7) und (1.3.8) ausgehen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_{e_\kappa}', t) = \Big[\sum_{i=1}^{z} \Big(\mathcal{D}_{e_i}' - \frac{\vec{I} \cdot \hat{j}_{e_i}'}{\mu R(t)^2} + V_{e_i}(\vec{r}_{e_i}', R(t)) + \sum_{i<j}^{z} H_{e_i e_j}(|\vec{r}_{e_i}' - \vec{r}_{e_j}'|) \Big] \psi(\vec{r}_{e_\kappa}', t) \; . \qquad (1.3.23)$$

Alle Korrekturen höherer Ordnung werden wir vernachlässigen. Da wir von jetzt ab nur noch im rotierenden System rechnen werden, lassen wir die Striche an den Koordinaten, die in Gl. (1.3.23) noch einmal ausdrücklich notiert wurden, in Zukunft fallen.

1.4. Behandlung der Dynamik in der adiabatischen Näherung

Zur praktischen Behandlung zeitabhängiger Systeme steht eine Reihe von Näherungsmethoden zur Verfügung. Um zu entscheiden, welche die unserem Problem angemessene ist, müssen wir die typische Zeitperiode für die Kernbewegung mit der der Elektronen vergleichen.

Damit sich während des Streuvorgangs ein System bildet, in dem ein bestimmtes Elektron wirklich das Feld beider Kerne verspürt, müssen sich diese soweit annähern, daß beide innerhalb des Bohr'schen Radius ϱ des Elektronenorbitals zu finden sind. Die potentielle Energie der Kerne ist dann gegeben durch

$$V_K \sim \frac{Z^2 e^2}{\varrho} \quad , \tag{1.4.1}$$

wobei zur Vereinfachung identische Kerne betrachtet werden. Nehmen wir ferner an, daß der Umkehrpunkt der klassischen Kernbewegung nicht allzu weit davon entfernt liege, der Streuvorgang also nicht unnötig energiereich ausgeführt werde, so kann man V_K als Näherung für den Mittelwert der potentiellen Energie der Kerne ansehen. Entsprechend erhält man für die Elektronen einen Mittelwert der Grössenordnung

$$\langle V_{el} \rangle \sim \frac{2Ze^2}{\varrho} \quad . \tag{1.4.2}$$

Wir wollen nun den Virialsatz zu Hilfe nehmen, der eine Verknüpfung der Mittelwerte von potentieller und kinetischer Energie in einer klassischen Bewegung ebenso wie in einem quantenmechanischen Zustand gestattet. Er lautet für beliebige Potentiale $V(\vec{r})$:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \langle \vec{r} \cdot \nabla V(\vec{r}) \rangle \quad . \tag{1.4.3}$$

Für die beiden Atomkerne können wir ohne weiteres ein reines 1/r-Potential einsetzen; für die Elektronen müßten wir das Zweizentrenpotential verwenden. Da wir aber nur an den Größenordnungen interessiert sind, nehmen wir näherungsweise

$$\langle T \rangle \sim \frac{1}{2} \langle V \rangle \qquad (1.4.4)$$

für alle auftretenden Potentiale an.

Unter Verwendung von (1.4.1) und (1.4.2) erhalten wir unmittelbar

$$\frac{\langle T_k \rangle}{\langle T_{el} \rangle} \sim \frac{\langle V_k \rangle}{\langle V_{el} \rangle} \sim \frac{Z}{2} \quad . \qquad (1.4.5)$$

Nehmen wir schließlich keine Rücksicht darauf, daß die elektronische Bewegung möglicherweise hochrelativistisch ist, so ergibt sich für das Verhältnis der typischen Korngeschwindigkeit zu der der Elektronen :

$$\frac{\langle v_K^2 \rangle}{\langle v_{el}^2 \rangle} \sim \frac{m_{el}}{\frac{1}{2} A m_{nucl}} \frac{\langle T_K \rangle}{\langle T_{el} \rangle} \sim \frac{Z m_{el}}{A m_{nucl}} < \frac{1}{2000} \quad . \qquad (1.4.6)$$

Bei der Abschätzung ist zu beachten, daß man die reduzierte Masse der Kerne zu verwenden hat. Setzen wir endlich die typischen Zeitperioden als umgekehrt proportional zu den Geschwindigkeiten an, so bleibt das Verhältnis

$$\frac{\tau_K}{\tau_{el}} \sim 40 \qquad (1.4.7)$$

übrig. Dieses wird natürlich umso schlechter, je näher man die Kerne aneinander bringen will; wie man sich leicht überlegt, verhält es sich wie $(d/\varrho)^{1/2}$, wenn d der kürzeste Abstand zwischen den Kernen ist. Eine genauere Überlegung für den Fall einer U-U-Streuung an der Coulomb-Barriere zeigt, daß dort das Verhältnis τ_K/τ_{el} für die innersten Elektronen noch immer gleich 7 ist[12].

Wir können also von der Beziehung

$$\tau_K \gg \tau_{el} \tag{1.4.8}$$

ausgehen, die besagt, daß die adiabatische Näherung eine gute Beschreibung der Vorgänge liefert. Dazu löst man zunächst die zur Gleichung (1.3.23) analoge stationäre Schrödinger-Gleichung

$$E\,\varphi(\vec{r}_{e_K},t) = \Big[\sum_{i=1}^{\xi}(D_{e_i}+V_{e_i}) + \sum_{i<j}^{\xi} H_{e_ie_j}\Big]\varphi(\vec{r}_{e_K},t), \tag{1.4.9}$$

wobei die Drehimpulskopplung, die ja der Transformation des Zeitverschiebungs-Operators ins rotierende System entspringt, weggelassen wird. Bei Lösung dieser Gleichung - dazu sei auf Kap. 3 verwiesen - erhält man zu jedem Zeitpunkt t ein vollständiges System stationärer Zustände $\{\varphi_\alpha(\vec{r}_{e_K},t)\}$.

Dieses System von Wellenfunktionen, das die Zeit als Parameter enthält, verwenden wir dazu, die Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, in die t als dynamische Variable eingeht, zu konstruieren[16]. Dazu machen wir den Ansatz

$$\psi(\vec{r}_{e_K},t) = \sum_\alpha a_\alpha(t)\,\varphi_\alpha(\vec{r}_{e_K},t)\,\exp\Big(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_\alpha(t')\,dt'\Big). \tag{1.4.10}$$

Dieser geht davon aus, daß die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_{e_K},t)$ wenigstens zu einem bestimmten Zeitpunkt $t = 0$ bekannt ist, daß man also die Anfangswerte $a_\alpha(0)$ kennt.

Setzt man den Ansatz (1.4.10) in die zeitabhängige Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}_{e_K},t) = \big(H_0(t)+H_1\big)\psi(\vec{r}_{e_K},t)$$

ein, so erhält man nach kurzer Rechnung ein System von gekoppelten Differentialgleichungen für die Koeffizienten $a_\alpha(t)$:

$$\dot{a}_\alpha(t) = -\sum_\beta a_\beta(t)\, \exp\left(i\int_0^t \omega_{\alpha\beta}(t')\,dt'\right) \cdot \times$$

$$\times\left[\langle\varphi_\alpha|\frac{\partial\varphi_\beta}{\partial t}\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle\varphi_\alpha|H_1|\varphi_\beta\rangle\right] . \qquad (1.4.11)$$

Zur Abkürzung wurde dabei die Bezeichung

$$\hbar\,\omega_{\alpha\beta} = E_\alpha - E_\beta \qquad (1.4.12)$$

eingeführt. Der Rest der Überlegung besteht darin, das Matrixelement in (1.4.11) in eine der Berechnung zugängliche Form zu bringen. Man nutzt dazu die Hermitezität des Hamilton-Operators aus :

$$(E_\alpha - E_\beta)\langle\varphi_\alpha|\frac{\partial\varphi_\beta}{\partial t}\rangle =$$

$$= \langle H_0\varphi_\alpha|\frac{\partial\varphi_\beta}{\partial t}\rangle - E_\beta\langle\varphi_\alpha|\frac{\partial\varphi_\beta}{\partial t}\rangle . \qquad (1.4.13)$$

Für $\alpha \neq \beta$ gilt zudem wegen $\langle\varphi_\alpha|\varphi_\beta\rangle = 0$:

$$\langle\varphi_\alpha|\frac{\partial}{\partial t}|H_0\beta\rangle = \langle\varphi_\alpha|\frac{\partial}{\partial t}|E_\beta(t)\,\varphi_\beta\rangle =$$

$$= E_\beta(t)\langle\varphi_\alpha|\frac{\partial\varphi_\beta}{\partial t}\rangle . \qquad (1.4.14)$$

Die rechte Seite von (1.4.13) ist daher gleich

$$\langle\varphi_\alpha|H_0\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_\beta\rangle - \langle\varphi_\alpha|\frac{\partial}{\partial t}H_0|\varphi_\beta\rangle =$$

$$= -\langle\varphi_\alpha|\frac{\partial H_0}{\partial t}|\varphi_\beta\rangle , \qquad (1.4.15)$$

sodaß wir die Beziehung

$$\langle\varphi_\alpha|\frac{\partial\varphi_\beta}{\partial t}\rangle = -\frac{\langle\varphi_\alpha|\frac{\partial H_0}{\partial t}|\varphi_\beta\rangle}{\hbar\,\omega_{\alpha\beta}} \qquad \alpha \neq \beta \qquad (1.4.16)$$

abgeleitet haben. Man kann ferner zeigen[16], daß bei geeigneter Wahl der Phasen der Basisfunktionen $\varphi_\alpha(t)$ das Matrixelement

$$\langle\varphi_\alpha|\frac{\partial\varphi_\alpha}{\partial t}\rangle$$

zum Verschwinden gebracht werden kann. Der Beweis beruht wesentlich darauf, daß die Norm $\langle \varphi_\alpha | \varphi_\alpha \rangle$ zeitlich nicht veränderlich ist.

Wir können nun (1.4.16) in das Gleichungssystem (1.4.11) für die Besetzungswahrscheinlichkeiten einsetzen und erhalten :

$$\dot{a}_\alpha(t) = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{i\hbar} a_\beta(t)\, e^{i\int_0^t \omega_{\alpha\beta}(t')\,dt'} \times$$

$$\times \left[\frac{\langle \varphi_\alpha(t) | \frac{\partial H_0}{\partial t} | \varphi_\beta(t) \rangle}{\omega_{\alpha\beta}(t)} - i \langle \varphi_\alpha(t) | H_1(t) | \varphi_\beta(t) \rangle \right] . \quad (1.4.17)$$

Dieses Gleichungssystem ist noch immer vollständig äquivalent zur zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Wenn jedoch die adiabatische Näherung gut ist, wovon wir uns oben überzeugt haben, so kann man auf der rechten Seite die $a_\beta(t) = a_\beta(0)$ konstant setzen und die Übergangswahrscheinlichkeiten $\dot{a}_\alpha(t)$ in erster Ordnung explizit berechnen. Seien B die ursprünglich besetzten Zustände, also $a_\beta(0) = 1$ für alle $\beta \in B$, und U die anfangs unbesetzten, d.h. $a_\alpha(0) = 0$ für $\alpha \in U$, so lautet das entkoppelte Gleichungssystem :

$$a_\alpha(t) = \sum_{\beta \in B} \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt'\, e^{i\int_0^{t'} \omega_{\alpha\beta}(t'')\,dt''} \times$$

$$\times \left[\frac{\langle \varphi_\alpha(t') | \frac{\partial H_0}{\partial t'} | \varphi_\beta(t') \rangle}{\omega_{\alpha\beta}(t')} - i \langle \varphi_\alpha(t') | H_1(t') | \varphi_\beta(t') \rangle \right] \quad (1.4.18)$$

für alle $\alpha \in U$.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die $\varphi_\alpha(\vec{r}_{e_\kappa}, t)$ vollständig antisymmetrisierte Vielelektronen-Wellenfunktionen sind. Wenn das System gut adiabatisch ist, was aufgrund der oben gegebenen Abschätzung zu erwarten steht, kann man jedoch in erster Näherung auf die

Antisymmetrisierung der Wellenfunktionen verzichten, ohne daß das Pauli-Prinzip grob verletzt wird. Ein solches Vorgehen empfiehlt sich vor allem, wenn man ohnedies keine Hartree-Fock- Wellenfunktionen, sondern die aus der Einteilchengleichung gewonnenen Wellenfunktionen zur Störungsrechnung verwendet.

1.5. Radiale Kopplung und Rotationskopplung

Im letzten Abschnitt ist gezeigt worden, daß bei der Behandlung eines quantenmechanischen Systems in adiabatischer Näherung zwei Arten von Störungen auftreten können. Erstens solche, die von der zeitlichen Veränderung des Hamilton-Operators herrühren, der die stationären Zustände liefert, und zweitens solche, die von zusätzlichen zeitabhängigen Wechselwirkungen induziert werden.

Zur Berechnung der Störungen erster Art benötigen wir die Zeitableitung des Hamilton-Operators (1.4.9) :

$$\frac{\partial H_0}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left[\sum_{i=1}^{\zeta}\left(D_{e_i} + V_{e_i}(R(t)) + \sum_{j<i}^{\zeta} H_{e_i e_j}\right)\right] =$$

$$= \sum_{i=1}^{\zeta} \frac{\partial}{\partial t} V_{e_i}(R(t)) =$$

$$= \sum_{i=1}^{\zeta} \dot{R}(t) \frac{\partial}{\partial R} V_{e_i}(\vec{r}_{e_i}, R) \quad . \qquad (1.5.1)$$

Da dieser Operator nur davon abhängt, wie sich der radiale Abstand zwischen den Kernen verändert, bezeichnet man die erste Art der Kopplung als radiale Kopplung. Die von ihr erzwungenen Übergänge beschreibt man leicht mit Hilfe von Gleichung (1.4.18) :

$$a_\alpha^{rad}(R) = \sum_{\beta \in B} \frac{1}{\hbar} \int_0^R dR' \, \frac{\langle \varphi_\alpha(R') | \frac{\partial}{\partial R'} V | \varphi_\beta(R') \rangle}{\omega_{\alpha\beta}(R')} \times$$

$$\times \exp\left(i \int_0^{R'} \omega_{\alpha\beta}(R'') \frac{dR''}{\dot{R}''}\right) \quad . \qquad (1.5.2)$$

Das Zeitintegral läßt sich also vollständig in ein Integral über alle Kernabstände überführen.(9)

Störungen der zweiten Art werden durch den in Gl. (1.2.9) bzw. (1.3.7) gegebenen Drehimpuls-Operator der

Rotationskopplung

$$H_1 = \frac{\vec{I}}{\mu R(t)^2} \cdot \sum_{i=1}^{\xi} \vec{j}_{e_i} \qquad (1.5.3)$$

bedingt. Da der Gesamtdrehimpuls $\vec{I}$ (den wir praktisch mit dem Bahndrehimpuls der beiden Atomkerne gleichsetzen können) immer senkrecht auf der Verbindungsachse der beiden Kerne steht, tragen nur die Komponenten von $\vec{j}_{e_i}$ bei, die nicht in Richtung der Symmetrieachse zeigen. Da, wie wir später (Kap. 3) sehen werden, die adiabatischen Zustände φ_α Eigenfunktionen zur Drehimpulsprojektion auf die Verbindungslinie der Kerne sind, vermittelt H_1 eine Mischung von Wellenfunktionen zu verschiedenen derartigen Quantenzahlen m. Dagegen ist der Störoperator $\frac{\partial}{\partial R} V(R)$ der radialen Kopplung um die Kernachse rotationssymmetrisch und ergibt keine Mischung der verschiedenen m-Quantenzahlen.

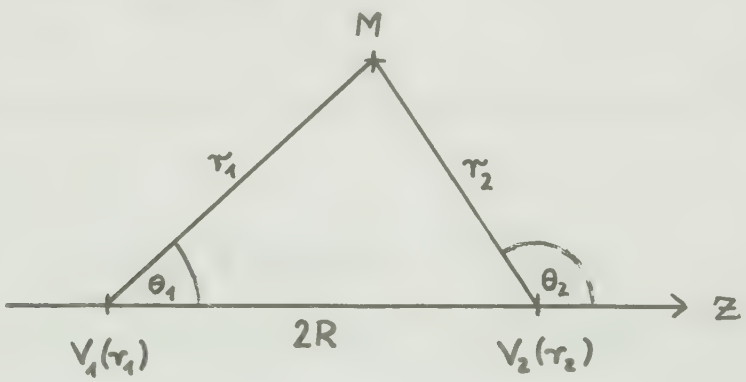
Für eine ausführliche Diskussion der beiden Kopplungstypen und ihre praktische numerische Behandlung sei auf die Arbeit von K. Smith et al.[9] verwiesen.

2. DAS NICHT-RELATIVISTISCHE ZWEIZENTREN-PROBLEM

Es erscheint mir zweckmäßig, vor der Behandlung der relativistischen Zweizentren-Gleichung zunächst zu erläutern, wie das nicht-relativistische Problem mathematisch exakt gelöst werden kann. Dabei spielt vor allem die Frage nach physikalischen Erhaltungsgrößen eine wichtige Rolle, da sie unmittelbare Auswirkungen auf die Separabilität der auftretenden Differentialgleichungen hat.

2.1. Erhaltungsgrößen

Wir gehen davon aus, daß sich ein Teilchen der Masse M im Potentialfeld zweier räumlich fixierter Zentren befinde. Die Zentren seien Ursprung der Zentralpotentialfelder $V_1(r_1)$ bzw. $V_2(r_2)$.



Dann lautet der nicht-relativistische Hamilton-Operator :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + V_1(r_1) + V_2(r_2) \quad . \qquad (2.1.1)$$

Hätten wir nur ein Zentralpotential an Stelle der zwei, so ließen sich die Erhaltungsgrößen sofort angeben, nämlich L_z und L^2 . Im Falle zweier Potentiale ist offensichtlich L_z immer noch ein mit H kommutierender Operator, da das Potentialfeld weiterhin Rotationssym-

metrie um die z-Achse (die Verbindungsachse der beiden Zentren) besitzt. Dies gilt nicht für L^2.

In nicht-relativistischer Darstellung ist es möglich, einen Operator anzugeben, der mit H kommutiert und an die Stelle von L^2 tritt. Für den Fall, daß beide Potentiale reine 1/r-Potentiale sind, wurde er von H. A. Erikson und E. L. Hill[17] abgeleitet. Die auf beliebige Potentiale verallgemeinerte Form lautet :

$$\Lambda = \tfrac{1}{2}\left(\vec{L}_1\cdot\vec{L}_2 + \vec{L}_2\cdot\vec{L}_1\right) - 2MR\left(v_1(r_1)\cos\theta_1 - v_2(r_2)\cos\theta_2\right). \qquad (2.1.2)$$

In diesem Ausdruck bezeichnet L_1 bzw. L_2 den Drehimpulsoperator bezogen auf das erste bzw. zweite Zentrum. Der Zusammenhang zwischen beiden wird durch

$$\vec{L}_1 = \vec{L}_2 - 2i\hbar R\left\{-\frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial x}, 0\right\} = \vec{L}_2 - 2i\hbar R\,\vec{e}_z \times \nabla \qquad (2.1.3)$$

vermittelt. Die Funktionen v_i hängen mit den Potentialen V_i über

$$v_i(r) = \frac{2}{r^2}\int_0^r \varrho^2 V_i(\varrho)\,d\varrho \qquad (i=1,2) \qquad (2.1.4)$$

zusammen. Wir rechnen explizit nach, daß $[H,\Lambda]_- = 0$ ist :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2, \Lambda\right]_- =$$

$$= \hbar^2 R\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}, v_1(r_1)\cos\theta_1 - v_2(r_2)\cos\theta_2\right]_- =$$

$$= \hbar^2 R\left\{\cos\theta_1 \frac{1}{r_1}\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} r_1 v_1(r_1) - \cos\theta_2 \frac{1}{r_2}\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} r_2 v_2(r_2) + \right.$$

$$+ \frac{v_1(r_1)}{r_1^2 \sin\theta_1}\frac{\partial}{\partial\theta_1}\sin\theta_1\frac{\partial}{\partial\theta_1}\cos\theta_1 -$$

$$\left. - \frac{v_2(r_2)}{r_2^2 \sin\theta_2}\frac{\partial}{\partial\theta_2}\sin\theta_2\frac{\partial}{\partial\theta_2}\cos\theta_2\right\} =$$

$$= 2\hbar^2 R \left\{ V_1'(r_1)\cos\theta_1 - V_2'(r_2)\cos\theta_2 \right\} \quad . \qquad (2.1.5)$$

Für den zweiten Teil des Kommutators benötigen wir die Beziehung

$$\vec{L}_1 \cdot \vec{L}_2 - \vec{L}_2 \cdot \vec{L}_1 = 4\hbar^2 R \frac{\partial}{\partial z} \quad , \qquad (2.1.6)$$

die man leicht aus (2.1.3) ableitet. Bedenken wir dann, daß jeweils $\vec{L}_1 f(r_1) = \vec{L}_2 f(r_2) = 0$ für beliebige Funktionen f ist, so folgt :

$$\left[V_1(r_1) + V_2(r_2) , \Lambda \right]_- = -2\hbar^2 R \left\{ \frac{\partial}{\partial z_1} V_1(r_1) - \frac{\partial}{\partial z_2} V_2(r_2) \right\} =$$

$$= -2\hbar^2 R \left\{ V_1'(r_1)\cos\theta_1 - V_2'(r_2)\cos\theta_2 \right\} \qquad (2.1.7)$$

und somit kommutieren H und Λ.

Im Spezialfall $V_1(r_1) = -Z_1 e^2/r_1$ und $V_2(r_2) = -Z_2 e^2/r_2$ ergibt sich unmittelbar[17] :

$$\Lambda = \tfrac{1}{2}\left(\vec{L}_1 \cdot \vec{L}_2 + \vec{L}_2 \cdot \vec{L}_1\right) + 2M R e^2 \left(Z_1 \cos\theta_1 - Z_2 \cos\theta_2\right) . \qquad (2.1.8)$$

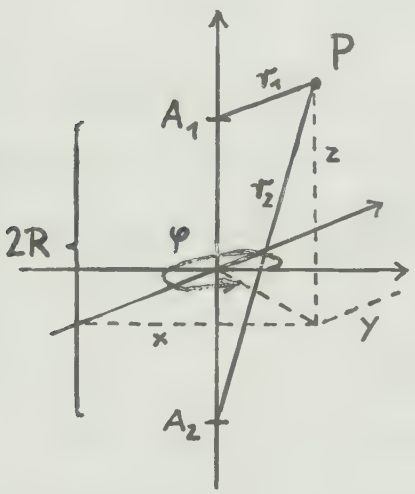
Die Tatsache, daß die Existenz der Erhaltungsgröße Λ nicht von der speziellen Form der Potentiale V_1 und V_2 abhängt, ja noch nicht einmal davon, ob beide Potentiale die gleiche Form haben, zeigt, daß es sich hier um einen Operator handeln muß, der eng mit den dynamischen Eigenschaften des Systems verknüpft ist. Es bleibt nur noch nachzuweisen, daß H, L_z und Λ ein System dreier Operatoren bilden, die alle miteinander kommutierbar sind, damit wir wirklich die Eigenzustände von H nach den Eigenwerten von L_z und Λ klassifizieren können. Dazu rechnet man leicht nach, daß

$$\tfrac{1}{2}\left(\vec{L}_1 \cdot \vec{L}_2 + \vec{L}_2 \cdot \vec{L}_1\right) \equiv L^2 + \hbar^2 R^2 \left(\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) . \qquad (2.1.9)$$

In dieser Form sieht man, daß L_z mit Λ vertauschbar ist, denn der Rest von Λ ist ein Potentialterm, der um die z-Achse rotationssymmetrisch ist.

2.2. Transformation auf elliptische Koordinaten

Wir wollen diesen Abschnitt dazu benutzen, die wichtigsten Eigenschaften der (prolat) elliptischen Koordinaten zusammenzustellen und die Transformation der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung in ein solches Koordinatensystem auszuführen.



Hat man zwei ausgezeichnete Punkte A_1 und A_2, so ist jeder Punkt P durch Angabe der beiden Abstände r_1 und r_2 sowie eines Winkels φ eindeutig bestimmt. Es erweist sich als zweckmäßig, an Stelle von r_1 und r_2 die beiden Koordinaten, prolat elliptische genannt,

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2R} \quad , \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{2R} \tag{2.2.1}$$

zu verwenden, in denen 2R der Abstand zwischen A_1 und A_2 ist. ξ = const. stellt ein Rotationsellipsoid mit den Brennpunkten A_1 und A_2, η = const. ein Rotationshyperboloid dar. Man überlegt sich leicht, daß die Flächen

$$\xi = c_1 \ , \quad \eta = c_2 \ , \quad \varphi = c_3$$

in allen Schnittpunkten senkrecht aufeinander stehen, daß also ξ, η, φ ein orthogonales Koordinatensystem bilden.

Der Zusammenhang mit den kartesischen Koordinaten wird durch die Gleichungen[18]

$$\begin{aligned} x &= R\left[(1-\eta^2)(\xi^2-1)\right]^{1/2} \cos\varphi \\ y &= R\left[(1-\eta^2)(\xi^2-1)\right]^{1/2} \sin\varphi \\ z &= R\,\xi\,\eta \end{aligned} \tag{2.2.2}$$

vermittelt, in denen ξ, η, φ den Wertebereich

$$1 \leq \xi < \infty \quad , \quad -1 \leq \eta \leq +1 \quad , \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \tag{2.2.3}$$

haben. Das Längenelement ist in elliptischen Koordinaten von der Form

$$ds^2 = R^2\left[\frac{\xi^2-\eta^2}{\xi^2-1}\,d\xi^2 + \frac{\xi^2-\eta^2}{1-\eta^2}\,d\eta^2 + (1-\eta^2)(\xi^2-1)\,d\varphi^2\right] , \tag{2.2.4}$$

das Volumenelement lautet

$$d\tau = R^3\,(\xi^2-\eta^2)\,d\xi\,d\eta\,d\varphi \, . \tag{2.2.5}$$

Nach bekannten Regeln läßt sich der Laplace-Operator in den neuen Koordinaten hinschreiben :

$$\Delta = \frac{1}{R^2(\xi^2-\eta^2)}\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}\left((\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}\right) + \frac{\partial}{\partial\eta}\left((1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\xi^2-\eta^2}{(1-\eta^2)(\xi^2-1)}\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} \, . \tag{2.2.6}$$

Mit diesen Hilfsmitteln ist es ohne weiteres möglich, den Hamilton-Operator (2.1.1) auf elliptische Koordinaten zu transformieren; die bereits mit $2MR^2(\xi^2-\eta^2)/\hbar^2$ multiplizierte Schrödinger-Gleichung lautet :

$$\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}\left((\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}\right) + \frac{\partial}{\partial\eta}\left((1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right) + \left(\frac{1}{\xi^2-1} + \frac{1}{1-\eta^2}\right)\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - \right.$$

$$\left. - \frac{2MR^2}{\hbar^2}(\xi^2-\eta^2)\left[V_1(R(\xi+\eta)) + V_2(R(\xi-\eta)) - E\right]\right\}\psi = 0 \, . \tag{2.2.7}$$

Wir wissen, daß $\psi(\xi,\eta,\varphi)$ Eigenfunktion von L_z sein muß, sich also in der Form

$$\psi_m(\xi,\eta)\,e^{im\varphi} \qquad (m = 0, \pm1, \pm2, \ldots) \tag{2.2.8}$$

schreiben lassen muß. Man klassifiziert daher die Niveaus nach den m-Quantenzahlen : Niveaus mit $m = 0$ heißen σ-Niveaus, solche mit $m = \pm1$ π-Niveaus, die mit $m = \pm2$ sind δ-Niveaus, etc. .

Setzen wir ferner für V_1 und V_2 Coulomb-Potentiale $-Z_1e^2/r_1$ bzw. $-Z_2e^2/r_2$ an, so verbleibt die Gleichung

$$\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}\left((\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}\right)+\frac{\partial}{\partial\eta}\left((1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right)-\frac{m^2}{\xi^2-1}-\frac{m^2}{1-\eta^2}+\right.$$

$$\left.+\frac{2MRe^2}{\hbar^2}\left[Z_1(\xi-\eta)+Z_2(\xi+\eta)\right]+\frac{2MER^2}{\hbar^2}(\xi^2-\eta^2)\right\}\psi_m=0. \quad (2.2.9)$$

Mit einem Ansatz

$$\psi_m(\xi,\eta)=X(\xi)\,Y(\eta) \quad (2.2.10)$$

separiert diese Differentialgleichung, und man erhält die zwei Gleichungen[3],[19]

$$\left.\begin{aligned}\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}\left((\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}\right)-\frac{m^2}{\xi^2-1}+\rho(Z_1+Z_2)\xi-p^2\xi^2+A\right\}X(\xi)=0\\ \left\{\frac{\partial}{\partial\eta}\left((1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right)-\frac{m^2}{1-\eta^2}-\rho(Z_1-Z_2)\eta+p^2\eta^2-A\right\}Y(\eta)=0\end{aligned}\right\} \quad (2.2.11)$$

Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet :

$$\rho=\frac{2MRe^2}{\hbar^2} \quad (2.2.12)$$

$$p^2=-\frac{2MER^2}{\hbar^2}\,, \quad (2.2.13)$$

weil für gebundene Zustände E negativ ist. Schließlich bezeichnet A die Separationskonstante. Wie Erikson und Hill[17] zuerst gezeigt haben, ist A gleichzeitig der Eigenwert des Operators

$$\hat{A}=-\frac{2MR^2}{\hbar^2}H-\frac{1}{\hbar^2}\Lambda\,, \quad (2.2.14)$$

der nach den Ergebnissen des vorigen Abschnitts mit dem Hamilton-Operator vertauschbar ist.

2.3. Lösung der Differentialgleichungen

Es kann nicht Sinn dieser Arbeit sein, ausführlich die Lösungsmethoden für die über die Eigenwerte E und A gekoppelten Gleichungen (2.2.11) zu diskutieren. Dazu sei auf die Arbeiten von Teller[2], Hylleraas[3], Jaffé[4], Coulson und Robinson[19] sowie Helfrich und Hartmann[5] verwiesen.

Die Lösungen der Differentialgleichungen (2.2.11) sind nicht durch endliche Ausdrücke elementarer Funktionen darstellbar. Dennoch sind durch Vorgabe einer gewöhnlichen Differentialgleichung die Lösungen mathematisch bestimmt. Sie hängen eng mit den prolaten Sphäroidfunktionen (engl. prolate spheroidal functions) zusammen, die im Buch von J. Meixner und F. W. Schäfke[20] ausführlich behandelt werden.

Das eigentliche Problem ist dabei auf die gleichzeitige Bestimmung der beiden Eigenwerte E und A reduziert worden, oder vielmehr darauf, ein geeignetes numerisches Verfahren für deren gleichzeitige Bestimmung zu finden. Dazu sei vor allem auf die Arbeiten von K. Helfrich und H. Hartmann[5] hingewiesen.

Abschließend wollen wir uns noch ansehen, nach welchen gebräuchlichen vollständigen Funktionensystemen man die Lösungen $X(\xi)$ und $Y(\eta)$ der Gleichungen (2.2.11) entwickeln kann. Für den "Winkelanteil" $Y(\eta)$ bietet sich nur die Reihenentwicklung

$$Y(\eta) = \sum_{\ell=|m|}^{\infty} a_\ell P_\ell^{|m|}(\eta) \qquad (2.3.1)$$

an; für den "Radialanteil" $X(\xi)$ gibt es im wesentlichen

zwei Entwicklungen, von denen die eine auf Hylleraas[3] zurückgeht :

$$X(\xi) = e^{-p(\xi-1)} (\xi^2-1)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} c_n L_n^{|m|}(2p(\xi-1)) \qquad (2.3.2)$$

und die andere auf Jaffé[4]:

$$X(\xi) = e^{-p\xi} (\xi^2-1)^{\frac{|m|}{2}} (\xi+1)^{\sigma} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \left(\frac{\xi-1}{\xi+1}\right)^n \qquad (2.3.3)$$

mit $\sigma = \frac{g(Z_1+Z_2)}{2p} - |m| - 1$.

Beide Entwicklungen sind vollständig äquivalent[22].

In (2.3.2) wurden die zugeordneten Laguerreschen Polynome nach der Definition

$$L_n^m(x) = \frac{(m+n)!}{m!n!} {}_1F_1(-n;m+1;x) \qquad (2.3.4)$$

verwendet.

2.4. Eine Bemerkung zur Nicht-Anwendbarkeit des von Neumann-Wigner-Theorems

Die von J. v. Neumann und E. Wigner[46] bewiesene Nichtkreuzungs-Regel für quantenmechanische Systeme besagt, daß man im allgemeinen durch Veränderung eines reellen Parameters ein Zusammenfallen zweier Energieeigenwerte nicht erreichen kann. Dies wurde schon in der Originalarbeit dahingehend präzisiert, daß man mindestens zwei reelle Parameter benötigt, wenn der Hamilton-Operator reell ist, und drei, wenn er komplex hermitesch ist. Außerdem gilt die Aussage nur für Terme gleicher Symmetrie, falls der Hamilton-Operator gegenüber einer bestimmten Symmetriegruppe invariant ist.

Dies wurde lange Zeit auf die Schrödinger-Gleichung des Zweizentren-Problems angewendet, indem man annahm, daß der allgemeine Fall vorliege. Bei Veränderung des Zentrenabstandes R erschien es daher möglich, daß sich Niveaus verschiedener L_z-Quantenzahl kreuzten, nicht jedoch solche mit gleicher, also z.B. zwei σ-Niveaus.

Genaue Rechnungen ergaben jedoch, daß sich Niveaus anscheinend gleicher Symmetrie sehr wohl kreuzen können, was von verschiedenen Autoren[17] auf die Separabilität der Schrödinger-Gleichung für das 1/r-Potential und einige ähnliche Potentiale zurückgeführt worden ist. Gershtein und Krivchenkov[47] konnten durch Rechnungen nachweisen, daß für zwei getrennte 1/r-Potentiale tatsächlich die Nichtkreuzungs-Regel keine Anwendung finden kann. Sie behaupteten jedoch gleichzeitig, daß dies nur für eine

exakte Coulomb-Wechselwirkung gelte, und z.B. bei ausgedehnten Kernen keine Kreuzungen möglich seien.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die spezielle Form des Potentials im Zweizentrenfall keine Rolle spielt, desgleichen die Frage, ob die Schrödinger-Gleichung separiert oder nicht, sondern daß Überkreuzungen für beliebige Potentiale stattfinden können, weil nach Kap. 2.1. in jedem Fall ein Operator Λ existiert, der mit H kommutiert.

Wir gehen von zwei Zuständen $|\alpha(R)\rangle$ und $|\beta(R)\rangle$ aus, die annähernd gleiche Energieeigenwerte E_α^0 und E_β^0 an einem bestimmten Zentrenabstand R_0 haben mögen. Wir entwickeln den Hamilton-Operator um diese Stelle :

$$H(R) = H(R_0) + \frac{\delta H}{\delta R}\Big|_{R=R_0} \delta R \equiv H_0 + V \qquad (2.4.1)$$

und bilden die Matrixelemente. Die Energiedifferenz der beiden Zustände als Funktion von R ist dann gegeben durch*) :

$$\Delta E_{\alpha\beta}(R) = \left\{ [E_\alpha^0 - E_\beta^0 + V_{\alpha\alpha}(R) - V_{\beta\beta}(R)]^2 + |V_{\alpha\beta}(R)|^2 \right\}^{1/2} . \qquad (2.4.2)$$

Für die Forderung $\Delta E_{\alpha\beta}(R) = 0$ erhält man also zwei Bedingungen, nämlich

$$E_\alpha^0 - E_\beta^0 + V_{\alpha\alpha}(R) - V_{\beta\beta}(R) = 0 \quad , \quad V_{\alpha\beta}(R) = 0 \quad , \qquad (2.4.3)$$

wobei zu beachten ist, daß für komplexes V die zweite Bedingung zwei reellen Bedingungen entspricht. Man benötigt daher im allgemeinen zwei (bzw. drei) reelle veränderliche Parameter, um (2.4.3) zu erfüllen. Dies ist der Inhalt des

*) Wir folgen hier der Darstellung im Lehrbuch von Landau und Lifshitz (48). Ihre dort gezogenen Schlüsse für das zweiatomige Molekül sind jedoch falsch, wie in diesem Kapitel gezeigt werden wird.

Theorems von v. Neumann und Wigner. Es ist nicht anwendbar, wenn $V_{\alpha\beta}(R)$ aus Symmetrie- oder anderen Gründen identisch verschwindet.

Wir haben es mit dem reellen Hamilton-Operator (2.2.7) zu tun :

$$H = \frac{-\hbar^2}{MR^2(\xi^2-\eta^2)}\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{\xi^2-\eta^2}{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} + \\ + V_1(r_1) + V_2(r_2) + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \quad . \qquad (2.4.4)$$

Bedenken wir, daß nach Gl. (2.2.1)

$$r_1 = R(\xi+\eta) \quad , \quad r_2 = R(\xi-\eta) \qquad (2.4.5)$$

ist, so folgt :

$$V = \frac{\delta H}{\delta R}\Big|_{R=R_0}\delta R = \frac{2\hbar^2}{MR_0^3(\xi^2-\eta^2)}\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta} + \right.$$

$$\left. + \frac{\xi^2-\eta^2}{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}\delta R + \left\{\frac{r_1^0 V_1'(r_1^0)}{R_0} + \frac{r_2^0 V_2'(r_2^0)}{R_0} - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_0^2}\right\}\delta R =$$

$$= \left\{-\frac{2}{R_0}H_0 + \frac{r_1 V_1'(r_1) + 2V_1(r_1)}{R_0} + \right.$$

$$\left. + \frac{r_2 V_2'(r_2) + 2V_2(r_2)}{R_0} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_0^2}\right\}\delta R \quad . \qquad (2.4.6)$$

Kürzen wir $r_i V_i'(r_i) + 2V_i(r_i) = f_i(r_i)$ ab, so ergibt sich wegen der Orthogonalität von $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$:

$$V_{\alpha\beta} = \langle\alpha(R_0)|f_1(r_1) + f_2(r_2)|\beta(R_0)\rangle\frac{\delta R}{R_0} \quad . \qquad (2.4.7)$$

Man überzeugt sich nun sofort, daß mit Gl. (2.1.2)

$$\langle\alpha_0|[\Lambda_0, f_1(r_1)+f_2(r_2)]_-|\beta_0\rangle = (\lambda_\alpha^0 - \lambda_\beta^0)V_{\alpha\beta}\frac{R_0}{\delta R} \quad , \qquad (2.4.8)$$

wobei λ_α^0 und λ_β^0 die Eigenwerte von $\Lambda_0 \equiv \Lambda(R_0)$ der Funktionen $|\alpha_0\rangle$ und $|\beta_0\rangle$ sind.

Andererseits beruhte ja gerade die Beweisführung in Kap. 2.1. darauf, daß es zu jedem $f_1(r_1) + f_2(r_2)$ Funktionen $g_1(r_1)$ und $g_2(r_2)$ gibt, so daß :

$$[\Lambda, f_1(r_1) + f_2(r_2)]_- = [H, -g_1(r_1)\cos\theta_1 + g_2(r_2)\cos\theta_2]_- \quad . \qquad (2.4.9)$$

Und zwar bestand die Beziehung (2.1.4) :

$$g_i(r_i) = \frac{2}{r_i^2} \int_0^{r_i} \varrho^2 f_i(\varrho)\, d\varrho \quad , \quad i = 1,2 \; . \qquad (2.4.10)$$

Bilden wir Matrixelemente mit der rechten Seite von Gl. (2.4.9), so folgt :

$$\begin{aligned} &\langle \alpha_0 | [H, -g_1(r_1)\cos\theta_1 + g_2(r_2)\cos\theta_2]_- | \beta_0 \rangle = \\ &= (E_\alpha^0 - E_\beta^0) \langle \alpha_0 | -g_1(r_1)\cos\theta_1 + g_2(r_2)\cos\theta_2 | \beta_0 \rangle \equiv \\ &\equiv (E_\alpha^0 - E_\beta^0)\, G_{\alpha\beta} \; . \end{aligned} \qquad (2.4.11)$$

Gleichsetzen von Gln. (2.4.8) und (2.4.11) ergibt

$$V_{\alpha\beta} = \frac{E_\alpha^0 - E_\beta^0}{\lambda_\alpha^0 - \lambda_\beta^0}\, G_{\alpha\beta}\, \frac{\delta R}{R_0} \quad . \qquad (2.4.12)$$

Folglich verschwindet $V_{\alpha\beta}$ gleichzeitig mit $(E_\alpha^0 - E_\beta^0)$, falls keine Entartung $\lambda_\alpha^0 - \lambda_\beta^0 = 0$ vorliegt. Wir haben damit gezeigt, daß bei Variation des Kernabstandes R zwei Niveaus gleicher L_z-Symmetrie, aber unterschiedlicher λ-Quantenzahl (was im allgemeinen der Fall ist) sich sehr wohl kreuzen können. Dabei spielt die spezielle Form der beiden Zentralpotentiale keine Rolle*).

*) Dies gilt nicht in gleicher Weise für das in der Kernphysik verwendete Zweizentren-Schalenmodell, weil dort die Potentiale nur jeweils in einem Halbraum wirken.

3. DAS RELATIVISTISCHE ZWEIZENTREN-PROBLEM

3.1. Die Nicht-Separierbarkeit

Bei der relativistischen Behandlung eines Elektrons tritt an die Stelle des Drehimpulsoperators $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ der Operator[24]

$$\vec{J} = (\vec{L} + \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}) \quad . \tag{3.1.1}$$

Man rechnet leicht nach, daß $\vec{J}$ mit dem freien Dirac-Operator vertauscht :

$$[D, \vec{J}]_- = [c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta Mc^2, \vec{L} + \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}]_- = 0 \quad . \tag{3.1.2}$$

Oft wird an Stelle des Betrags $\sqrt{J^2}$ der Operator[24]

$$K = \beta(\vec{\sigma}\cdot\vec{L} + \hbar) \tag{3.1.3}$$

verwendet, der die Eigenwerte $\kappa = \pm n\hbar$ $(n \in \mathbb{N})$ annehmen kann. Er hängt mit J^2 über

$$K^2 = J^2 + \frac{\hbar^2}{4} \tag{3.1.4}$$

zusammen.

Kommt zum Hamilton-Operator für freie Teilchen noch ein Zentralpotential V(r) hinzu, so bleibt die Gültigkeit von (3.1.2) bestehen, und man hat die drei Erhaltungsgrößen H, J_z und K zur Charakterisierung der einzelnen Zustände.

Der Zweizentren-Diracoperator

$$H_{TC} = c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta Mc^2 + V_1(r_1) + V_2(r_2) \tag{3.1.5}$$

vertauscht ebenfalls noch mit J_z, da ja J_z unabhängig von der Lage des Bezugspunktes auf der z-Achse ist :

$$J_z = (J_1)_z = (J_2)_z \quad .$$

Die Klassifizierung der Eigenfunktionen nach den J_z-Quantenzahlen m kann also beibehalten werden. σ entspricht $m = \pm 1/2$, π einem $m = \pm 3/2$, usw. .

Es liegt nun nahe, einen relativistischen Operator zu konstruieren, der dem Operator Λ (2.1.2) entspricht und der mit H_{TC} kommutiert, indem man

$$\Xi = \frac{1}{2}\left[\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2 + \vec{J}_2 \cdot \vec{J}_1\right] \qquad (3.1.6)$$

als kinematischen Anteil des neuen Operators nimmt. Man stellt zunächst fest, daß

$$\Xi = \frac{1}{2}\left[K_1 K_2 + K_2 K_1\right] - \frac{\hbar^2}{4} \qquad (3.1.7)$$

und $$\left[D, \Xi\right]_- = 0 \; . \qquad (3.1.8)$$

Zur Auswertung des Restkommutators rechnen wir nach, daß

$$\Xi = \frac{1}{2}\left[\vec{L}_1 \cdot \vec{L}_2 + \vec{L}_2 \cdot \vec{L}_1\right] + \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma} \cdot (\vec{L}_1 + \vec{L}_2) + \frac{3\hbar^2}{4} \qquad (3.1.9)$$

ist und folglich mit (2.1.3) und (2.1.7)

$$\left[V_1(r_1), \Xi\right]_- = -2\hbar^2 R\, V_1'(r_1) \cos\theta_1 -$$

$$-i\hbar^2 R\, \vec{\sigma} \cdot (\vec{e}_z \times \nabla)\, V_1(r_1) \; . \qquad (3.1.10)$$

Für $V_2(r_2)$ ergibt sich das gleiche, nur mit umgekehrtem Vorzeichen. Mit Hilfe der Beziehungen

$$\alpha_z \vec{\alpha} = \{i\sigma_y, -i\sigma_x, 1\} \qquad (3.1.11)$$

die man durch Nachrechnen leicht bestätigt, erhält man :

$$\left[V_1(r_1), \Xi\right]_- = -\hbar^2 R \left(2\frac{\partial}{\partial z} - i\sigma_x \frac{\partial}{\partial y} + i\sigma_y \frac{\partial}{\partial x}\right) V_1(r_1) =$$

$$= -\hbar^2 R \left(\alpha_z \vec{\alpha} \cdot \nabla + \frac{\partial}{\partial z}\right) V_1(r_1) =$$

$$= -i\hbar R \left(\alpha_z \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + p_z\right) V_1(r_1) \; . \qquad (3.1.12)$$

Man müßte nun eine Funktion $f(r_1)$ finden können, deren Kommutator mit D den letzten Ausdruck in Gl. (3.1.12) genau weghebt. $f(r_1) \sim V_1(r_1)$ ist dazu nicht in der Lage, denn dann wäre

$$\left[D, f(r_1)\right]_- \sim c\, \vec{\alpha} \cdot \vec{p}\, V_1(r_1) \; ; \qquad (3.1.13)$$

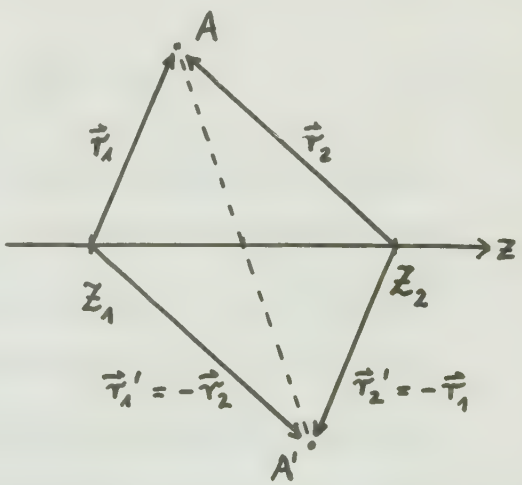
nimmt man $f(r_1) \sim \alpha_z V_1(r_1)$, so erhält man zwar den gewünschten Beitrag, aber auch zusätzliche Kommutationsreste der Form $[\alpha_i, \alpha_z]_- V_1(r_1) p_i$. Versucht man, bereits das störende α_z in Gl. (3.1.12) zu beseitigen, so muß man $\alpha_z \Xi$ statt nur Ξ nehmen. Dabei zerstört man aber die Vertauschbarkeit mit D : $[D, \alpha_z \Xi]_- \neq 0$.

Durch weiteres Probieren ist es mir ebenfalls nicht gelungen, einen Operator zu konstruieren, der mit dem gesamten Hamilton-Operator (3.1.5) kommutiert. Es wäre jedoch schön, einen Beweis zu erbringen, der allgemein die Unmöglichkeit eines solchen Vorhabens zeigt. (Im Kap. 4.4. werden wir einen numerischen Beweis für die Nichtexistenz einer separierenden Erhaltungsgröße kennenlernen.) Insbesondere wäre es interessant festzustellen, ob der Unterschied zum nicht-relativistischen Problem in der Struktur der relativistischen kinetischen Energie oder aber in der zusätzlich auftretenden Spin-Bahn-Wechselwirkung begründet liegt.

Der Paritäts-Operator βP kommutiert mit $D^{(24)}$:

$$[D, \beta P]_- = 0 \,. \qquad (3.1.14)$$

Er führt außerdem $\vec{r}_1$ in $-\vec{r}_2$ über und umgekehrt. Daher ist :



$$[V_1(r_1) + V_2(r_2) \,,\, \beta P]_- =$$

$$= \beta\big(V_1(r_1) - V_2(r_1) + V_2(r_2) - V_2(r_1)\big) \,. \qquad (3.1.15)$$

Der Hamilton-Operator H_{TC} (3.1.5) ist daher genau dann paritätsinvariant, wenn beide Potentiale gleich sind, d.h. im Falle zweier gleicher Kerne.

3.2. Transformation der Dirac-Gleichung auf elliptische Koordinaten

Wir gehen bei konkreten Rechnungen von Coulomb-Potentialen um die beiden Zentren aus. Verzichten wir zunächst auf die Ausdehnung der Kerne - wir werden in Kap. 3.5. auf deren Behandlung zurückkommen -, so lautet die Dirac-Gleichung für ein Elektron im rotierenden Bezugsystem ohne die Terme der radialen und Rotations-Kopplung :

$$\left(c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta Mc^2 - \frac{Z_1 e^2}{r_1} - \frac{Z_2 e^2}{r_2} - E\right)\Psi(\vec{r}) = 0. \qquad (3.2.1)$$

Dabei verwenden wir die folgende Darstellung der Diracschen Matrizen :

$$\left.\begin{aligned} \vec{\alpha} &= \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \qquad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \\ \vec{\sigma} &= \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\} \qquad I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}\right\} \qquad (3.2.2)$$

Der Impulsoperator ist in kartesischen Koordinaten gegeben durch

$$\vec{p} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left\{\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right\}. \qquad (3.2.3)$$

Gemäß der allgemeinen Regel, daß die Quantisierung stets in kartesischen Koordinaten vorgenommen werden soll, und erst danach in krummlinige Koordinaten transformiert werden darf, gehen wir von der Darstellung (3.2.2) und (3.2.3) aus und führen prolat elliptische (sphäroidale) Koordinaten ξ, η, φ ein[18] :

$$\left.\begin{aligned} x &= R\left[(\xi^2-1)(1-\eta^2)\right]^{1/2}\cos\varphi \\ y &= R\left[(\xi^2-1)(1-\eta^2)\right]^{1/2}\sin\varphi \\ z &= R\,\xi\,\eta \end{aligned}\right\} \qquad (3.2.4)$$

Der Wertebereich durchläuft

$$1 \le \xi \;,\; -1 \le \eta \le +1 \;,\; 0 \le \varphi < 2\pi \;. \qquad (3.2.5)$$

In diesem neuen System mit den orthogonalen Basisvektoren $\vec{\mu}_\xi, \vec{\mu}_\eta, \vec{\mu}_\varphi$ hat der Gradienten-Operator die Gestalt[23]

$$\nabla = \frac{\vec{\mu}_\xi}{e_\xi}\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\vec{\mu}_\eta}{e_\eta}\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{\vec{\mu}_\varphi}{e_\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad (3.2.6)$$

mit den Normierungsgrößen

$$\left.\begin{aligned} e_\xi &= \left|\frac{\partial\vec{r}}{\partial\xi}\right| = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial\xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial\xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial\xi}\right)^2\right]^{1/2} = \\ &= R\left[\frac{\xi^2-\eta^2}{\xi^2-1}\right]^{1/2} , \\ e_\eta &= \left|\frac{\partial\vec{r}}{\partial\eta}\right| = R\left[\frac{\xi^2-\eta^2}{1-\eta^2}\right]^{1/2} , \\ e_\varphi &= \left|\frac{\partial\vec{r}}{\partial\varphi}\right| = R\left[(\xi^2-1)(1-\eta^2)\right]^{1/2} . \end{aligned}\right\} \qquad (3.2.7)$$

Entsprechend erhält ein beliebiger Vektor $\vec{a}$ im neuen System die Gestalt[18] :

$$\vec{a} = a_\xi \vec{\mu}_\xi + a_\eta \vec{\mu}_\eta + a_\varphi \vec{\mu}_\varphi \qquad (3.2.8)$$

mit den Komponenten

$$\left.\begin{aligned} a_\xi &= \frac{1}{e_\xi}\left[\vec{a}\cdot\frac{\partial\vec{r}}{\partial\xi}\right] = \frac{1}{e_\xi}\left[a_x\frac{\partial x}{\partial\xi} + a_y\frac{\partial y}{\partial\xi} + a_z\frac{\partial z}{\partial\xi}\right] , \\ a_\eta &= \frac{1}{e_\eta}\left[\vec{a}\cdot\frac{\partial\vec{r}}{\partial\eta}\right] , \\ a_\varphi &= \frac{1}{e_\varphi}\left[\vec{a}\cdot\frac{\partial\vec{r}}{\partial\varphi}\right] . \end{aligned}\right\} \qquad (3.2.9)$$

Mit diesen Vorbereitungen rechnet man ohne weiteres nach, daß der Diracsche Operator der kinetischen Energie in elliptischen Koordinaten die Form

$$\vec{\alpha}\cdot\nabla = \alpha_x\frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y\frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z\frac{\partial}{\partial z} =$$

$$= \frac{\alpha_\xi}{e_\xi}\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\alpha_\eta}{e_\eta}\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{\alpha_\varphi}{e_\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi} =$$

$$= \frac{1}{R}(\xi^2-\eta^2)^{-1}\Big[(\alpha_x\cos\varphi + \alpha_y \sin\varphi)\,\xi\,[(1-\eta^2)(\xi^2-1)]^{1/2} +$$

$$+ \alpha_z\,\eta\,(\xi^2-1)\Big]\frac{\partial}{\partial\xi} +$$

$$+ \frac{1}{R}(\xi^2-\eta^2)^{-1}\Big[-(\alpha_x\cos\varphi + \alpha_y \sin\varphi)\,\eta\,[(1-\eta^2)(\xi^2-1)]^{1/2} +$$

$$+ \alpha_z\,\eta\,(\xi^2-1)\Big]\frac{\partial}{\partial\eta} +$$

$$+ \frac{1}{R}(-\alpha_x\sin\varphi + \alpha_y\cos\varphi)[(1-\eta^2)(\xi^2-1)]^{-1/2}\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad (3.2.10)$$

annimmt. Unter Berücksichtigung der speziellen Darstellung (3.2.2) für die α -Matrizen findet man damit

$$\vec{\alpha}\cdot\vec{p} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_z & p_x - ip_y \\ 0 & 0 & p_x + ip_y & -p_z \\ p_z & p_x - ip_y & 0 & 0 \\ p_x + ip_y & -p_z & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (3.2.11)$$

mit den Impulskomponenten

$$\left.\begin{aligned} p_x \pm ip_y &= \frac{-i\hbar}{R(\xi^2-\eta^2)}\Big[W(\xi,\eta)\,e^{\pm i\varphi}\Big(\xi\frac{\partial}{\partial\xi} - \eta\frac{\partial}{\partial\eta}\Big) \pm \\ &\qquad \pm \frac{i}{W(\xi,\eta)}\,e^{\pm i\varphi}(\xi^2-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big]\,, \\ p_z &= \frac{-i\hbar}{R(\xi^2-\eta^2)}\Big[\eta(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \xi(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\Big]\,. \end{aligned}\right\} \qquad (3.2.12)$$

Dabei ist die Abkürzung

$$W(\xi,\eta) = \frac{e\varphi}{R} = [(1-\eta^2)(\xi^2-1)]^{1/2} \qquad (3.2.13)$$

eingeführt worden.

Es bleibt noch, das Potential ebenfalls auf elliptische Koordinaten zu transformieren. Wir wählen dazu zwei Punktladungen der Stärke Z_1e bzw. Z_2e aus, die

wir in die Brennpunkte des elliptischen Koordinatensystems legen :

$$V(\vec{r}) = -\frac{z_1 e^2}{r_1} - \frac{z_2 e^2}{r_2} = -\frac{e^2}{R}\frac{(z_1+z_2)\xi + (z_2-z_1)\eta}{\xi^2-\eta^2} \quad . \qquad (3.2.14)$$

3.3. Abspaltung der Variablen φ

Aus der Rotationssymmetrie des Problems um die z-Achse geht, wie wir im Abschnitt 3.1. gezeigt haben, hervor, daß die Drehimpulskomponente J_z eine gute Quantenzahl sein muß. Das bedeutet, daß es möglich sein muß, die Eigenfunktionen in der φ-Variablen durch $e^{im\varphi}$ darzustellen, und auf diese Weise die Variable φ aus der Dirac-Gleichung abzuseparieren.

Der für diese Zwecke geeignete Ansatz ist für $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \ldots$:

$$\Psi_m(\xi,\eta,\varphi) = \begin{pmatrix} (\xi^2-1)^{\frac{|m-\frac{1}{2}|}{2}} e^{i(m-\frac{1}{2})\varphi} \psi_1(\xi,\eta) \\ (\xi^2-1)^{\frac{|m+\frac{1}{2}|}{2}} e^{i(m+\frac{1}{2})\varphi} \psi_2(\xi,\eta) \\ i(\xi^2-1)^{\frac{|m-\frac{1}{2}|}{2}} e^{i(m-\frac{1}{2})\varphi} \psi_3(\xi,\eta) \\ i(\xi^2-1)^{\frac{|m+\frac{1}{2}|}{2}} e^{i(m+\frac{1}{2})\varphi} \psi_4(\xi,\eta) \end{pmatrix} \qquad (3.3.1)$$

Diese Wellenfunktion ist in Analogie zu den Ansätzen (2.3.2) und (2.3.3) des nicht-relativistischen Falles konstruiert, wobei nur für die erste und dritte Komponente $(m-\frac{1}{2})$, für die zweite und vierte $(m+\frac{1}{2})$ zur Beschreibung der Symmetrie um die z-Achse verwendet worden ist. Dies entspricht ganz der Behandlung der relativistischen Wellenfunktion eines Teilchens, das sich in einem kugelsymmetrischen Potential befindet[24].

Wir wollen zunächst zeigen, daß die Funktion (3.3.1) tatsächlich Eigenfunktion des Operators

$$J_z = L_z + \frac{\hbar}{2}\sigma_z$$

ist:

$$J_z \Psi_m(\xi,\eta,\varphi) = \left\{ -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \right\} \Psi_m(\xi,\eta,\varphi) =$$

$$= \hbar \begin{pmatrix} (m-\frac{1}{2})+\frac{1}{2} & & & \\ & (m+\frac{1}{2})-\frac{1}{2} & & \\ & & (m-\frac{1}{2})+\frac{1}{2} & \\ & & & (m+\frac{1}{2})-\frac{1}{2} \end{pmatrix} \Psi_m(\xi,\eta,\varphi) =$$

$$= m\hbar\, \Psi_m(\xi,\eta,\varphi) \,. \qquad (3.3.2)$$

Der Nachweis beruht nur auf der geeigneten Wahl der $e^{im\varphi}$ -Funktionen. In den Matrizen wurden alle auftretenden Nullen der Übersichtlichkeit halber unterschlagen.

Nunmehr sehen wir uns an, welche Konsequenzen der Ansatz (3.3.1) für die Dirac-Gleichung hat, wobei wir uns zunächst auf den Fall $m > 0$ beschränken. Zu diesem Zweck genügt es, die Wirkung des Operators $\vec{\alpha}\cdot\vec{p}$ auf $\Psi_m(\xi,\eta,\varphi)$ zu untersuchen :

$$(p_x + i p_y)\left[(\xi^2-1)^{\left(\frac{m}{2}-\frac{1}{4}\right)} e^{i(m-\frac{1}{2})\varphi} f(\xi,\eta)\right] =$$

$$= \frac{-i\hbar}{R(\xi^2-\eta^2)} (\xi^2-1)^{\frac{m}{2}+\frac{1}{4}} e^{i(m+\frac{1}{2})\varphi} \cdot$$

$$\cdot \left[\sqrt{1-\eta^2}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi} - \eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right) - \frac{(m-\frac{1}{2})\eta^2}{\sqrt{1-\eta^2}}\right] f(\xi,\eta) \,, \qquad (3.3.3)$$

$$(p_x - i p_y)\left[(\xi^2-1)^{\frac{m}{2}+\frac{1}{4}} e^{i(m+\frac{1}{2})\varphi} f(\xi,\eta)\right] =$$

$$= \frac{-i\hbar}{R(\xi^2-\eta^2)} e^{i(m-\frac{1}{2})\varphi} (\xi^2-1)^{\frac{m}{2}-\frac{1}{4}} \cdot$$

$$\cdot \left[\sqrt{1-\eta^2}\left((2m+1)\xi^2 + (\xi^2-1)\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi} - \eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{(m+\frac{1}{2})\eta^2}{\sqrt{1-\eta^2}} (\xi^2-1)\right] f(\xi,\eta) \,, \qquad (3.3.4)$$

$$p_z\left[(\xi^2-1)^{\frac{m}{2}\pm\frac{1}{4}}\, e^{i(m\pm\frac{1}{2})\varphi}\, f(\xi,\eta)\right] =$$

$$= \frac{-ih}{R(\xi^2-\eta^2)}\,(\xi^2-1)^{\frac{m}{2}\pm\frac{1}{4}}\, e^{i(m\pm\frac{1}{2})\varphi} \times$$

$$\times\left[(m\pm\tfrac{1}{2})\xi\eta + \eta(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \xi(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right] f(\xi,\eta)\ . \qquad (3.3.5)$$

Setzen wir dieses Resultat in den früher gewonnenen Ausdruck für den Operator $\vec{\alpha}\cdot\vec{p}$ ein, so erhalten wir unmittelbar[95], wenn wir noch $X = \xi^2-1$ als Abkürzung verwenden :

siehe nächste Seite!

$$(\vec{\alpha}\cdot\vec{p})\,\Psi_m(\xi,\eta,\varphi) =$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -e^{i(m-\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m-\frac{1}{2}}\pi_{z-} & -e^{i(m-\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m-\frac{1}{2}}\pi_{-} \\ 0 & 0 & -e^{i(m+\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m+\frac{1}{2}}\pi_{+} & e^{i(m+\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m+\frac{1}{2}}\pi_{z+} \\ ie^{i(m-\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m-\frac{1}{2}}\pi_{z-} & ie^{i(m-\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m-\frac{1}{2}}\pi_{-} & 0 & 0 \\ ie^{i(m+\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m+\frac{1}{2}}\pi_{+} & -ie^{i(m+\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m+\frac{1}{2}}\pi_{z+} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(\xi,\eta) \\ \psi_2(\xi,\eta) \\ \psi_3(\xi,\eta) \\ \psi_4(\xi,\eta) \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} e^{i(m-\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m-\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i(m+\frac{1}{2})}\chi^{m+\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & ie^{i(m-\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m-\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & ie^{i(m+\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m+\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\pi_{z-} & -\pi_{-} \\ 0 & 0 & -\pi_{+} & \pi_{z+} \\ \pi_{z-} & \pi_{-} & 0 & 0 \\ \pi_{+} & -\pi_{z+} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}.$$

Gl. (3.3.6)

Dabei ist die Matrixschreibweise angewandt worden, um die Differentialoperatoren π_+, π_-, π_{z+} und π_{z-} durch den φ-abhängigen Teil der Wellenfunktion hindurchzuziehen. Die genannten Operatorn haben folgendes Aussehen :

$$\left.\begin{aligned}
\pi_+ &= \frac{-\hbar}{R(\xi^2-\eta^2)}\left[\sqrt{1-\eta^2}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi}-\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)-\frac{(m-\tfrac{1}{2})\eta^2}{\sqrt{1-\eta^2}}\right], \\
\pi_- &= \frac{-\hbar}{R(\xi^2-\eta^2)}\left[\sqrt{1-\eta^2}\left((2m+1)\xi^2+\xi(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}-\right.\right. \\
&\qquad \left.\left.-(\xi^2-1)\eta\frac{\partial}{\partial\eta}+\frac{(m+\tfrac{1}{2})\eta^2}{\sqrt{1-\eta^2}}(\xi^2-1)\right)\right], \\
\pi_{z\pm} &= \frac{-\hbar}{R(\xi^2-\eta^2)}\left[(m\pm\tfrac{1}{2})\xi\eta+\eta(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}+\xi(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right].
\end{aligned}\right\} \qquad (3.3.7)$$

Die Rechnung, die den Formeln (3.3.6) und (3.3.7) zugrunde liegt, ist elementar, aber langwierig; daher verzichten wir auf weitere Einzelheiten.

Wir schreiben die letzte Seite der Gleichungskette (3.3.6) in abgekürzter Form, indem wir die Matrixoperatoren

$$\Phi_m = \begin{pmatrix} e^{i(m-\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m-\frac{1}{2}} & & & \\ & e^{i(m+\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m+\frac{1}{2}} & & \\ & & ie^{i(m-\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m-\frac{1}{2}} & \\ & & & ie^{i(m+\frac{1}{2})\varphi}\chi^{m+\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \qquad (3.3.7a)$$

und

$$\Pi_m = \begin{pmatrix} 0 & & -\pi_{z-} & -\bar{\pi}_- \\ & & -\pi_+ & \bar{\pi}_{z+} \\ \bar{\pi}_{z-} & \bar{\pi}_- & & 0 \\ \pi_+ & -\bar{\pi}_{z+} & & \end{pmatrix} \qquad (3.3.7b)$$

sowie den Wellenfunktionsvektor ψ einführen [*]:

$$(\vec{\alpha}\cdot\vec{p})\,\Psi_m(\xi,\eta,\varphi) \equiv \Phi_m \Pi_m \psi(\xi,\eta) \,. \qquad (3.3.8)$$

Wir sind nun in der Lage, die Dirac-Gleichung (3.2.1) in elliptischen Koordinaten auf eine handlichere Form zu bringen, wobei bereits die Variable φ abgespalten ist :

$$\left(c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta Mc^2 - \frac{Z_1e^2}{r_1} - \frac{Z_2e^2}{r_2} - E\right)\Psi(\vec{r}) =$$

$$= \Phi_m\left(c\Pi_m + \beta Mc^2 - \frac{e^2}{R}\,\frac{(Z_1+Z_2)\xi + (Z_2-Z_1)\eta}{\xi^2-\eta^2} - E\right)\psi(\xi,\eta) = 0 \,. \qquad (3.3.9)$$

Dabei haben wir die Tatsache benutzt, daß

$$\Phi_m \psi(\xi,\eta) = \Psi_m(\xi,\eta,\varphi) = \Psi(\vec{r}) \qquad (3.3.10)$$

ist, und daß zwei Diagonalmatrizen (bei uns handelt es sich um Φ_m und β) immer vertauschbar sind.

Bisher ist der Fall $m < 0$ ausdrücklich ausgeschlossen worden. Man sieht, daß aus Symmetriegründen für $m = \pm|m|$ die Zweizentren-Dirac-Gleichung die gleichen Eigenwerte besitzen muß. Einer Transformation $m \longrightarrow -m$ entspricht ein Übergang von L_z nach $-L_z$. Dies wird durch die Transformation

$$\varphi \longrightarrow -\varphi \qquad \text{und} \qquad \sigma_z \longrightarrow -\sigma_z \qquad (3.3.11)$$

geleistet, wobei der zweite Teil von der unitären Matrix

$$U = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad (3.3.12)$$

erzeugt wird. Man rechnet jetzt an Hand des Ansatzes (3.3.1) nach, daß

$$\Psi_{-m}(\xi,\eta,\varphi) = U\,\Psi_m(\xi,\eta,-\varphi) \,. \qquad (3.3.13)$$

Ferner benötigen wir das Verhalten von H' unter der Transformation (3.3.11). Dafür genügt es, den Term

zu betrachten, da der Rest des Hamilton-Operators gegen die Transformation (3.3.11) offensichtlich invariant ist ($U\beta U^{+} = \beta$). Zunächst findet man, daß $\varphi \longrightarrow -\varphi$ die Änderungen

$$p_x + ip_y \longleftrightarrow p_x - ip_y \quad , \quad p_z \longrightarrow -p_z \tag{3.3.14}$$

zur Folge hat, da sich gleichzeitig das Volumenelement $(\xi^2 - \eta^2)$ und $W(\xi,\eta)$ im Vorzeichen ändern. Eine kurze Rechnung zeigt dann, daß

$$H(\varphi) = U\, H(-\varphi)\, U^{+} \tag{3.3.15}$$

ist. Damit haben wir nachgewiesen, daß

$$H(\varphi)\,\Psi_{-m}(\xi,\eta,\varphi) = U\, H(-\varphi)\, U^{+}\, U\,\Psi_{m}(\xi,\eta,-\varphi) =$$

$$= U\, H(-\varphi)\,\Psi_{m}(\xi,\eta,-\varphi) \tag{3.3.16}$$

ist. Folglich hat man für $m = \pm|m|$ die gleichen Energie-Eigenwerte und die Eigenfunktionen für negative Werte von m lassen sich aus denen für positives m durch die Beziehung (3.3.13) leicht berechnen. Es genügt daher völlig, die Dirac-Gleichung für positive Werte von m der Drehimpulsprojektion zu lösen.

3.4. Die Basisfunktionen

Wir wollen die so erhaltene Wellengleichung (3.3.9) durch Diagonalisieren lösen, d.h. wir wählen uns eine vollständige Basis geeigneter Funktionen, so daß sich die Matrixelemente des Hamilton-Operators in dieser bestimmen lassen, und berechnen dann die Eigenwerte der Matrix.

Zunächst benötigen wir also ein Basis-Funktionensystem. Wir gehen dabei auf das zuerst von Hylleraas[3] angegebene System (2.3.1) und (2.3.2) zurück und schreiben für die Spinorbasis der Wellenfunktion $\psi(\xi,\eta)$ aus der Gleichung (3.3.10)[95] :

$$\psi^{m}_{nes}(\xi,\eta) = e^{-\frac{x}{2}} L_n^{m+\frac{1}{2}\epsilon_s}(x)\, P_e^{m+\frac{1}{2}\epsilon_s}(\eta)\, \chi_s \quad . \tag{3.4.1}$$

Darin bezeichnen $L^{\alpha}_n(x)$ die zugeordneten Laguerreschen, die $P^{\alpha}_l(\eta)$ die zugeordneten Legendreschen Polynome. Die L^{α}_n sind wie in (2.3.4) definiert. Mit

$$x = \frac{\xi - 1}{a} \qquad (x \geq 0) \tag{3.4.2}$$

haben wir eine neue Variable eingeführt. a ist ein positiver Parameter, auf den wir weiter unten zurückkommen werden. Die χ_s (s = 1,2,3,4) stellen die vier Einheitsspinoren dar, und $\epsilon_s = -1/2$ für s = 1,3 und $\epsilon_s = +1/2$ für s = 2,4 , d.h.

$$\sigma_2 \chi_s = -\tfrac{i}{2}\epsilon_s \chi_s \quad .$$

Der Wertevorrat der Indizes l,n,s ist durch

$$\left\{(n,l,s) \,\middle|\, n = 0,1,2,\ldots ;\ l = m + \tfrac{\epsilon_s}{2}, m + \tfrac{\epsilon_s}{2} + 1, \ldots ;\ s = 1,\ldots,4\right\} \tag{3.4.3}$$

festgelegt. Aus mathematischen Überlegungen[25] weiß man, daß sowohl die L^{α}_n als auch die P^{α}_l jeweils vollständige Funktionensysteme bilden, wenn n bzw. l alle zulässigen

Werte durchläuft. Folglich stellt auch das System (3.4.1) zusammen mit der Indexmenge (3.4.3) ein vollständiges System auf dem Raum

$$\{\xi \mid \xi \geq 1\} \times \{\eta \mid -1 \leq \eta \leq 1\} \times \{s \mid s = 1,\ldots,4\}$$

dar.

Der in Gleichung (3.4.2) eingeführte Parameter a wird wie folgt festgelegt: asymptotisch für $x \longrightarrow \infty$ nimmt jede der Basisfunktionen (3.4.1) das Verhalten

$$\psi^{m}_{nes}(\xi,\eta) \xrightarrow{x \to \infty} e^{-\frac{x}{2}} \qquad (3.4.4)$$

an. Dies können wir mit der Asymptotik der Lösungen der Dirac-Gleichung zu einer bestimmten Totalenergie E vergleichen, die durch

$$\psi(|r|) \xrightarrow{|r| \to \infty} \exp\left(-\sqrt{(Mc^2)^2 - E^2}\,\frac{|r|}{\hbar c}\right) \qquad (3.4.5)$$

gegeben ist, wenn das Potential für $|r| \longrightarrow \infty$ verschwindet[26]. Da ferner für $x \longrightarrow \infty$ gilt :

$$x \longrightarrow \frac{\xi}{a} \longrightarrow \frac{|r|}{Ra} \quad , \qquad (3.4.6)$$

so ergibt ein Vergleich :

$$a = \frac{\hbar c}{2R}\left(M^2c^4 - E^2\right)^{-1/2} = \frac{\hbar/Mc}{2R}\left(1 - \left(\frac{E}{Mc^2}\right)^2\right)^{-1/2} . \qquad (3.4.7)$$

Ein explizites Einsetzen dieser Festlegung würde die Dirac-Gleichung nichtlinear im (ja erst noch zu bestimmenden) Energie-Eigenwert E machen. Wir umgehen diese Schierigkeit durch ein Iterationsverfahren. Ausgehend von einem angenäherten Wert E_0 berechnen wir a_0 und bestimmen mit Hilfe der jetzt festgelegten Basisfunktionen den neuen Eigenwert E_1, aus dem linearen Eigenwertproblem, etc.! Der Vorgang kann so lange wiederholt werden, bis die erforderliche Genauigkeit erreicht ist. Es ist jedoch

nützlich, sich klarzumachen, daß ein solches Verfahren nur dann erforderlich werden kann, wenn man aus numerischen Gründen die Basis (3.4.1) und (3.4.3) stark beschneiden muß, da sie für jeden Wert von a mathematisch vollständig ist und bei Ausschöpfung der vollen Indexmenge (3.4.3) für jedes a den exakten Eigenwert E liefern muß.

Ein oberflächlicher Blick auf die Dirac-Gleichung in der Form (3.3.9) :

$$H_{TC}\,\Psi \equiv \Phi_m\,\tilde{H}^m_{TC}\,\psi = E\,\Phi_m\,\psi = E\,\Psi \qquad (3.4.8)$$

ließe es geraten erscheinen, diese Gleichung vor dem Diagonalisieren von links mit dem Operator Φ_m^{-1} zu multiplizieren. Dies ist (fast überall) möglich, weil Φ_m für $\xi \neq 1$ eine reguläre Matrix ist. Das Vorgehen wäre auch sinnvoll, wenn wir die Gleichung (3.4.8) durch numerische Integration lösen wollten. Zur numerischen Diagonalisation brauchen wir jedoch die Hermitezität der auftretenden Matrizen. Dabei erweist sich, daß zwar die Matrix des Operators H_{TC} hermitesch ist, nicht jedoch die des Operators $\tilde{H}^m_{TC}$. Der Grund dafür ist, daß mit dem Operator A der Operator B = CA nur dann hermitesch ist, wenn C und A vertauschen[27]. Man überzeugt sich leicht davon, daß $[H_{TC}, \Phi_m^{-1}]_- \neq 0$, daß also $\tilde{H}^m_{TC}$ nicht hermitesch sein kann. Daher muß der volle Operator

$$H_{TC} = \Phi_m\left[c\Pi_m + \beta Mc^2 - \frac{e^2}{R}\,\frac{(z_1+z_2)\xi + (z_2-z_1)\eta}{(\xi^2-\eta^2)}\right] \qquad (3.4.9)$$

diagonalisiert werden.

Die Matrixelemente lauten :

$$\langle \Psi^m_{n'\ell's'} | H_{TC} | \Psi^m_{n\ell s} \rangle = \langle \psi^m_{n'\ell's'} | \Phi_m^+ \Phi_m \tilde{H}^m_{TC} | \psi^m_{n\ell s} \rangle \qquad (3.4.10)$$

mit $$\tilde{H}^{m}_{\tau\tau'} = c\Pi_m + \beta Mc^2 - \frac{e^2}{R}\frac{(z_1+z_2)\xi + (z_2-z_1)\eta}{\xi^2-\eta^2} \quad . \qquad (3.4.11)$$

Für die rechte Seite der Dirac-Gleichung hat man die Matrixelemente

$$\langle \Psi^{m}_{n'\varepsilon's'} \mid E \mid \Psi^{m}_{n\varepsilon s} \rangle =$$

$$= E \langle \psi^{m}_{n'\varepsilon's'} \mid \Phi^{+}_{m}\Phi_{m} \mid \psi^{m}_{n\varepsilon s} \rangle \quad . \qquad (3.4.12)$$

Normalerweise stellen die gewählten Basisfunktionen ein Orthonormalsystem dar, und auf der rechten Seite des Analogons zu Gl. (3.4.12) steht einfach $E\,\delta_{n'n}\,\delta_{\varepsilon'\varepsilon}\,\delta_{s's}$. Auch wir haben orthogonale Polynome L^{α}_{n} , P^{α}_{l} zum Aufbau unseres Basissystems verwendet, aber der Zusatzterm $\Phi^{+}_{m}\Phi_{m}$ und die Tatsache, daß in elliptischen Koordinaten das Volumenelement durch $R^3(\xi^2-\eta^2)\,d\xi\,d\eta\,d\varphi$ gegeben ist, machen die Matrix der Skalarprodukte der Basisfunktionen nicht-diagonal.

3.5. Auswertung der Matrixelemente

An Hand der Definition der Diagonalmatrix ϕ_m (siehe Gl. (3.3.7a)) überzeugt man sich leicht, daß $\phi_m^+ \phi_m$ nicht mehr von der Variablen φ abhängt. Daher läßt sich die Integration über φ in allen Matrixelementen sofort ausführen; sie liefert 2π. Um unnötige Konstanten nicht immerfort mit herumzuschleppen, empfiehlt es sich, alle Matrixelemente - oder äquivalent: den Hamilton-Operator - durch $2\pi R^2 a$ zu dividieren. Dies ist erlaubt, da der Hamilton-Operator natürlich mit einer Konstanten kommutiert und somit hermitesch bleibt.

Die Integration in den Matrixelementen erstreckt sich damit über folgenden Bereich :

$$R \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta \, (\xi^2 - \eta^2) \quad . \tag{3.5.1}$$

Mit Hilfe geeigneter Rekursionsformeln lassen sich alle Matrixelemente (3.4.10) und (3.4.12) analytisch ausführen, ohne daß explizite Integrationen notwendig wären. Alle Integrale werden auf die Orthogonalitäts-Relationen der Polynome L_n^α und P_l^α zurückgeführt.

Die folgenden Rekursionsformeln wurden dabei verwendet (siehe die Ref. 18,21,28,29) :

(a) für die $L_n^m(x)$:

$$L_n^{m-1}(x) = L_n^m(x) - L_{n-1}^m(x) \tag{3.5.2}$$

$$L_n^{m+1}(x) = \sum_{\nu=0}^{n} L_\nu^m(x) \tag{3.5.3}$$

$$L_n^{m+\alpha}(x) = \sum_{\nu=0}^{n} \binom{m-\nu+\alpha-1}{\alpha-1} L_\nu^m(x) \tag{3.5.4}$$

$$x L_n^m(x) = (2n+m+1) L_n^m(x) - (n+m) L_{n-1}^m(x) - (n+1) L_{n+1}^m(x) \tag{3.5.5}$$

$$x L_n^{m+1}(x) = (n+m+1) L_n^m(x) - (n+1) L_{n+1}^m(x) \tag{3.5.6}$$

$$\frac{d}{dx} L_n^m(x) = - L_{n-1}^{m+1}(x) \tag{3.5.7}$$

$$x \frac{d}{dx} L_n^m(x) = n L_n^m(x) - (n+m) L_{n-1}^m(x) \quad . \tag{3.5.8}$$

(b) für die $P_l^m(\eta)$:

$$(2\ell+1)\,\eta\, P_\ell^m(\eta) = (\ell-m+1) P_{\ell+1}^m(\eta) + (\ell+m) P_{\ell-1}^m(\eta) \tag{3.5.9}$$

$$(2\ell+1)\sqrt{1-\eta^2}\, P_\ell^{m-1}(\eta) = P_{\ell-1}^m(\eta) - P_{\ell+1}^m(\eta) \tag{3.5.10}$$

$$\sqrt{1-\eta^2}\, P_\ell^{m+1}(\eta) = (\ell-m)\,\eta\, P_\ell^m(\eta) - (\ell+m) P_{\ell-1}^m(\eta) \tag{3.5.11}$$

$$\sqrt{1-\eta^2}\, \frac{d}{d\eta} P_\ell^m(\eta) = - P_\ell^{m+1}(\eta) - \frac{m\eta}{\sqrt{1-\eta^2}} P_\ell^m(\eta) \tag{3.5.12}$$

$$\sqrt{1-\eta^2}\, \frac{d}{d\eta} P_\ell^m(\eta) = (\ell+m)(\ell-m+1) P_\ell^{m-1}(\eta) + \frac{m\eta}{\sqrt{1-\eta^2}} P_\ell^m(\eta) \tag{3.5.13}$$

$$(1-\eta^2) \frac{d}{d\eta} P_\ell^m(\eta) = (\ell+m) P_{\ell-1}^m(\eta) - \ell\eta P_\ell^m(\eta) \quad . \tag{3.5.14}$$

Die Rekursionsformeln sind nicht alle voneinander unabhängig; so läßt sich etwa (3.5.8) aus den beiden vorhergehenden ableiten, ebenso (3.5.14) aus (3.5.11 und 12).

Auf den beiden folgenden Seiten führen wir zur Abkürzung die Bezeichnung

$$\langle n'm' | \hat{A} | nm \rangle = \int_0^\infty e^{-x/2} L_{n'}^{m'}(x)\, \hat{A}\, e^{-x/2} L_n^m(x)\, dx \qquad (3.5.15)$$

ein, in der $\hat{A}$ einen beliebigen Operator darstellt. Zur Auswertung der Matrixelemente der Zweizentren-Dirac-Gleichung benötigt man die folgenden Integrale :

$$L_0(n',n,m) \equiv \langle n'm | x^m | nm \rangle = \frac{(n+m)!}{n!}\, \delta_{n'n} \quad ; \qquad (3.5.16)$$

dies ist die Orthogonalitätsrelation. Ferner :

$$\begin{aligned} L_\alpha(n',n,m) \equiv \langle n'm | x^{m+\alpha} | nm \rangle = \\ = (2n+m+1)\, L_{\alpha-1}(n',n,m) - \\ - (n+m)\, L_{\alpha-1}(n',n-1,m) - \\ - (n+1)\, L_{\alpha-1}(n',n+1,m) \end{aligned} \qquad (3.5.17)$$

für alle $\alpha = 1,2,3,\ldots$;

$$LR_0(n',n,m) \equiv \langle n'm | x^m | n\, m+1 \rangle = \sum_{\nu=0}^{n} L_0(n',\nu,m) \quad , \qquad (3.5.18)$$

$$\begin{aligned} LR_\alpha(n',n,m) \equiv \langle n'\ m | x^{m+\alpha} | n\ m+1 \rangle = \\ = L_{\alpha-1}(n',n,m+1) - \\ - L_{\alpha-1}(n'-1,n,m+1) \end{aligned} \qquad (3.5.19)$$

für alle $\alpha = 1,2,3\ldots$;

$$LL_\alpha(n',n,m) \equiv \langle n'\ m+1 \mid x^{m+\alpha} \mid n\ m\rangle =$$

$$= LR_\alpha(n,n',m) \qquad (3.5.20)$$

für $\alpha = 0,1,2,\ldots$.

Außerdem treten die folgenden Differentialoperatoren auf:

$$L_\alpha D(n',n,m) \equiv \langle n'\ m \mid x^{m+\alpha}\frac{d}{dx} \mid n\ m\rangle =$$

$$= n\,L_{\alpha-1}(n',n,m) -$$

$$-(n+m)\,L_{\alpha-1}(n',n-1,m) -$$

$$-\tfrac{1}{2}L_\alpha(n',n,m) \qquad (3.5.21)$$

für $\alpha = 1,2,3,\ldots$;

$$LR_1 D(n',n,m) \equiv \langle n'\ m \mid x^{m+1}\frac{d}{dx} \mid n\ m+1\rangle =$$

$$= \tfrac{1}{2}(n-m-1)\,L_0(n',n,m) +$$

$$+\tfrac{1}{2}(n+1)\,L_0(n',n+1,m) -$$

$$-(m+1)\,LR_0(n',n-1,m)\ , \qquad (3.5.22)$$

$$LR_\alpha D(n',n,m) \equiv \langle n'\ m \mid x^{m+\alpha}\frac{d}{dx} \mid n\ m+1\rangle =$$

$$= L_{\alpha-1} D(n',n,m+1) -$$

$$-L_{\alpha-1} D(n'-1,n,m+1) \qquad (3.5.23)$$

für $\alpha = 2,3,4,\ldots$; und schließlich

$$LL_\alpha D(n',n,m) \equiv \langle n'\ m+1 \mid x^{m+\alpha}\frac{d}{dx} \mid n\ m\rangle =$$

$$= -\tfrac{1}{2}LL_\alpha(n',n,m) -$$

$$-L_{\alpha-1}(n',n-1,m+1) \qquad (3.5.24)$$

für $\alpha = 1,2,3,\ldots$.

Die Bezeichnungen L_α, $L_\alpha D$, etc. sind so gewählt, daß sie mit den Namen der entsprechenden Unterprogramme des verwendeten Zweizentrenprogramms übereinstimmen. Dasselbe gilt für die folgenden Integrale über die Legendre-Polynome. Hier kürzen wir ähnlich ab wie zuvor :

$$\langle \ell' m' | \hat{A} | \ell m \rangle \equiv \int_{-1}^{1} P_{\ell'}^{m'}(\eta)\, \hat{A}\, P_\ell^m(\eta)\, d\eta \,. \qquad (3.5.25)$$

Es werden benötigt :

$$P_0(\ell',\ell,m) \equiv \langle \ell' m | \ell m \rangle =$$

$$= \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \delta_{\ell'\ell} \;; \qquad (3.5.26)$$

dies ist wieder die Orthogonalitätsrelation;

$$P_\alpha(\ell',\ell,m) \equiv \langle \ell' m | \eta^\alpha | \ell m \rangle =$$

$$= \frac{\ell-m+1}{2\ell+1} P_{\alpha-1}(\ell', \ell+1, m) +$$

$$+ \frac{\ell+m}{2\ell+1} P_{\alpha-1}(\ell', \ell-1, m) \qquad (3.5.27)$$

für alle $\alpha = 1,2,3,\ldots$;

$$PSQR(\ell',\ell,m) \equiv \langle \ell' m | \sqrt{1-\eta^2} | \ell\ m+1 \rangle =$$

$$= (\ell-m)\, P_1(\ell',\ell,m) -$$

$$- (\ell+m)\, P_0(\ell',\ell-1,m) \;; \qquad (3.5.28)$$

$$PSQL(\ell',\ell,m) \equiv \langle \ell' m+1 | \sqrt{1-\eta^2} | \ell m \rangle =$$

$$= PSQR(\ell,\ell',m) \;; \qquad (3.5.29)$$

sowie drei Integrale, die Differentialoperatoren

enthalten :

$$PD(\ell',\ell,m) \equiv \langle \ell' m \mid (1-\eta^2)\frac{d}{d\eta} \mid \ell\, m\rangle =$$

$$= (\ell+m)\, P_0(\ell',\ell-1,m) -$$

$$- \ell\, P_1(\ell',\ell,m) \quad ; \qquad (3.5.30)$$

$$PPLUS(\ell',\ell,m) \equiv \langle \ell'\, m+1 \mid -\sqrt{1-\eta^2}\,\eta\frac{d}{d\eta} - \frac{m\eta^2}{\sqrt{1-\eta^2}} \mid \ell\, m\rangle =$$

$$= P_1(\ell',\ell,m+1) \quad ; \qquad (3.5.31)$$

$$PMINUS(\ell',\ell,m) \equiv \langle \ell' m \mid -\sqrt{1-\eta^2}\,\eta\frac{d}{d\eta} + \frac{(m+1)\eta^2}{\sqrt{1-\eta^2}} \mid \ell\, m+1\rangle =$$

$$= -(\ell-m)(\ell+m+1)\, P_1(\ell',\ell,m) \,. \qquad (3.5.32)$$

Damit haben wir zumindest rekursive Ausdrücke, die es gestatten, alle Matrixelemente des Hamilton-Operators analytisch zu berechnen. Der entscheidende Punkt ist dabei, daß in allen Komponenten des Operators Π_m aus Gl.(3.3.8) und im Potentialterm der Nenner $(\xi^2-\eta^2)$ auftritt, der durch das Volumenelement (3.5.1) genau aufgehoben wird.

Den Matrixelementen entsprechen im Programm folgende Unterprogramme mit

$$h^m_{DTC} = \frac{\Phi^+_m \Phi_m}{2\pi R^2 a}\left(c\Pi_m + \beta Mc^2 + V\right) \quad : \qquad (3.5.33)$$

$$\langle \psi^m_{n'\ell's'} \mid h^m_{DTC} \mid \psi^m_{n\ell s}\rangle =$$

$$= \langle \psi^m_{n'\ell's'} \mid \frac{\beta Mc^2 + V}{2\pi R^2 a}(\xi^2-1)^{m+\frac{1}{2}\epsilon_s} \mid \psi^m_{n\ell s}\rangle =$$

$$= \epsilon R Mc^2 \cdot XIETA\left(n',n,\ell',\ell,m+\tfrac{\epsilon_s}{2}\right) -$$

$$- POTAL1\left(z_1,z_2,n',n,\ell',\ell,m+\tfrac{\epsilon_s}{2}\right) \qquad (3.5.34)$$

mit $\epsilon = \left\{ \begin{array}{l} +1 \text{ für } s=1,2 \\ -1 \text{ für } s=3,4 \end{array} \right\}$ und $\epsilon_s = \left\{ \begin{array}{l} +1 \text{ für } s=2,4 \\ -1 \text{ für } s=1,3 \end{array} \right\}$;

den Matrixelementen, die den Operator π_z enthalten, entsprechen :

$$\langle \psi^m_{n'e's'} \mid h^m_{DTC} \mid \psi^m_{nes} \rangle =$$

$$= \langle \psi^m_{n'e's'} \mid -\epsilon \frac{\pi_z}{2\pi R^2 a} (\xi^2-1)^{m+\frac{1}{2}\epsilon_s} \mid \psi^m_{nes} \rangle =$$

$$= \epsilon t \cdot PIZET(n', n, e', e, m + \tfrac{\epsilon_s}{2}) \qquad (3.5.35)$$

mit $\epsilon = \left\{ \begin{array}{l} +1 \text{ für } (s',s)=(1,3),(4,2) \\ -1 \text{ für } (s',s)=(3,1),(2,4) \end{array} \right\}$

und $\epsilon_s = \left\{ \begin{array}{l} +1 \text{ für } (s',s)=(2,4),(4,2) \\ -1 \text{ für } (s',s)=(1,3),(3,1) \end{array} \right\}$; ferner

$$\langle \psi^m_{n'e's'} \mid h^m_{DTC} \mid \psi^m_{nes} \rangle =$$

$$= \langle \psi^m_{n'e's'} \mid -\epsilon \pi_+ \frac{(\xi^2-1)^{m+\frac{1}{2}}}{2\pi R^2 a} \mid \psi^m_{nes} \rangle =$$

$$= \epsilon t \cdot PIPLUS(n', n, e', e, m-\tfrac{1}{2}) \qquad (3,5,36)$$

für die Matrixelemente mit dem Operator π_+ mit

$$\epsilon = \left\{ \begin{array}{l} +1 \text{ für } (s',s)=(2,3) \\ -1 \text{ für } (s',s)=(4,1) \end{array} \right\}$$

und für die Matrixelemente von π_- :

$$\langle \psi^m_{n'e's'} \mid h^m_{DTC} \mid \psi^m_{nes} \rangle =$$

$$= \langle \psi^m_{n'e's'} \mid -\epsilon \pi_- \frac{(\xi^2-1)^{m-\frac{1}{2}}}{2\pi R^2 a} \mid \psi^m_{nes} \rangle =$$

$$= \epsilon t \cdot PIMINS(n', n, e', e, m-\tfrac{1}{2}) \qquad (3.5.37)$$

mit $\epsilon = \left\{ \begin{array}{l} +1 \text{ für } (s',s)=(1,4) \\ -1 \text{ für } (s',s)=(3,2) \end{array} \right\}$

Schließlich ist auf der rechten Seite der Gleichung

$$\langle \psi^m_{u'e's'} \left| \frac{E}{2\pi R^2 a} (\xi^2-1)^{m+\frac{1}{2}\epsilon_s} \right| \psi^m_{ues} \rangle =$$

$$= E \delta_{s's} R \cdot XIETA(u',u,e',e,m+\tfrac{\epsilon_s}{2}) \qquad (3.5.38)$$

mit $\epsilon_s = \left\{ \begin{array}{l} +1 \text{ für } s=2,4 \\ -1 \text{ für } s=1,3 \end{array} \right\}$

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß in allen Formeln dieses Kapitels der positive Wert von m zu nehmen ist. Probleme mit negativem m führt man auf solche mit positivem m zurück, wie in Kap. 3.3. gezeigt worden ist.

3.6. Behandlung des ausgedehnten Kerns

Um die Bedeutung des endlichen Kernradius zu erkennen, werfen wir zunächst einen Blick auf die Dirac-Gleichung zu einem (!) Punktkern. Lassen wir die Ladung Z des Zentrums stetig anwachsen, so nimmt die Bindungsenergie aller gebundenen Zustände zu, bis bei $Z = \alpha^{-1} \approx 137.03602$ keine Eigenzustände zum Gesamtdrehimpuls $j = 1/2$ mehr vorhanden sind[24]. Natürlich ist es klar, daß die sie besetzenden Elektronen nicht einfach verschwinden können, wenn die Kernladung (etwa durch Transfer von Protonen) über 137e hinaus wächst. In der Tat läßt sich zeigen, daß für Kerne endlicher Ausdehnung Eigenzustände zu $j = 1/2$ auch für $Z\alpha > 1$ existieren[30,31]. Die Bindungsenergie dieser Elektronen hängt dann jedoch stark vom Kernradius ϱ ab.

Dies hat seine Konsequenzen auch für das Zweizentrenproblem. Selbst wenn jeder einzelne Kern unterhalb der kritischen Schwelle $Z\alpha = 1$ liegt, so ist es leicht möglich, daß $(Z_1+Z_2)\alpha > 1$ ist (z.B. I+U ergibt $Z_1+Z_2=145$; Experimente mit diesem System liegen bereits vor[32]). Lassen wir dann den Zweizentren-Abstand $2R \longrightarrow 0$ gehen, so tritt als Grenzfall gerade das Verschwinden der $j=1/2$-Zustände ein, wenn wir beide Einzelkerne als Punktkerne behandeln. An anderer Stelle ist gezeigt worden[26], daß dann (in Monopolapproximation) die Bindungsenergie des tiefsten Elektronenzustandes proportional zu $1/R$ anwächst und also für $R \longrightarrow 0$ divergiert.

Abgesehen von dieser Divergenz werden aber auch für kleine Abstände große Energieunterschiede zwischen

Niveaus zu Punktkernen und solchen zu ausgedehnten Kernen auftreten. Es ist also unerläßlich - zumindest für schwere Systeme bei kleinen Kernabständen - das 1/r-Coulomb-Potential durch das Potential eines ausgedehnten Kerns zu ersetzen. Im allgemeinen ist es bei einem abgeschnittenen Coulomb-Potential nicht mehr möglich, die Matrixelemente des Potentials analytisch anzugeben, d.h. diese müssen zweidimensional numerisch aufintegriert werden.

Um den Aufwand der Rechnung möglichst klein zu halten, gehen wir so vor[95]: nennen wir das bisher verwendete Potential V_c und das eines ausgedehnten Kerns V_{ex}, so läßt sich dieses schreiben als

$$V_{ex}(r_1,r_2) = V_c(r_1,r_2) + \left[V_{ex}(r_1,r_2) - V_c(r_1,r_2)\right] . \qquad (3.6.1)$$

Die Klammer ist überall Null, bis auf den Bereich der beiden Kernvolumina :

$$\left\{(r_1,r_2) \mid r_1 \le \varrho_1 \;\vee\; r_2 \le \varrho_2\right\} .$$

ϱ_1 bzw. ϱ_2 sind die beiden Kernradien. Die Matrixelemente

$$\langle \Psi^m_{n'e's} \mid V_c \mid \Psi^m_{nes} \rangle \qquad (3.6.2)$$

sind analytisch bekannt (siehe Gl. (3.5.34)). Es bleibt also die Aufgabe, den Wert von

$$\frac{1}{2\pi R^2 a} \langle \Psi^m_{n'e's} \mid V_{ex}(r_1,r_2) - V_c(r_1,r_2) \mid \Psi^m_{nes} \rangle \qquad (3.6.3)$$

zu bestimmen. Da sich die beiden Kernpotentiale - solange die Kerne nicht verschmelzen - linear überlagern, beschränken wir uns darauf, die Auswertung für einen Kern vorzuführen.

Der Radius des Kerns sei ϱ_1. Dann ist für $r_1 \le \varrho_1$:

$$V_{ex}(r_1,r_2) - V_c(r_1,r_2) = V_{N_1}(r_1) + \frac{Z_1 e^2}{r_1} =$$

$$= V_{N1}\left(R(\xi+\eta)\right) + \frac{Z_1 e^2}{R(\xi+\eta)} \equiv$$

$$\equiv \frac{Z_1 e^2}{R}\left[v_{N1}\left(R(\xi+\eta)\right) + \frac{1}{\xi+\eta}\right] . \qquad (3.6.4)$$

V_{N1} ist dabei das wahre Potential des ersten Kerns für sich; die Definition von v_{N1} ist unmittelbar aus (3.6.4) ersichtlich. $r_1 \le \varrho_1$ bedeutet, daß $1 \le \xi \le \beta_1 - \eta$ mit dem Parameter $\beta_1 = \varrho_1/R$ und $-1 \le \eta \le -1+\beta_1$ sein muß. Mit den Basisfunktionen ψ^{m}_{nls} aus (3.4.1) folgt dann für das Matrixelement (3.6.3) :

$$\frac{Z_1 e^2}{a} \int_{-1}^{-1+\beta_1} d\eta \int_{1}^{\beta_1-\eta} d\xi\, (\xi^2-\eta^2)(\xi^2-1)^{m+\frac{1}{2}\epsilon_s}\, e^{-x} \cdot$$

$$\cdot L_{n'}^{m+\frac{1}{2}\epsilon_s}(x)\, L_{n}^{m+\frac{1}{2}\epsilon_s}(x)\, P_{\ell'}^{m+\frac{1}{2}\epsilon_s}(\eta)\, P_{\ell}^{m+\frac{1}{2}\epsilon_s}(\eta) \cdot$$

$$\cdot \left[v_{N_1}\left(R(\xi+\eta)\right) + \frac{1}{\xi+\eta}\right] =$$

$$= Z_1 e^2\, a^{m_s} \int_{-1}^{-1+\beta_1} d\eta \int_{0}^{\frac{1}{a}(\beta_1-\eta-1)} dx\, x^{m_s}\, (ax+2)^{m_s}\, e^{-x} \cdot$$

$$\cdot L_{n'}^{m_s}(x)\, L_{n}^{m_s}(x)\, P_{\ell'}^{m_s}(\eta)\, P_{\ell}^{m_s}(\eta) \cdot$$

$$\cdot \left[(ax+1+\eta)\, v_{N_1}\left(R(ax+1+\eta)\right) + 1\right](ax+1-\eta) . \qquad (3.6.5)$$

Dabei ist wieder $\epsilon_s = \left\{ \begin{array}{l} +1 \text{ für } s=2,4 \\ -1 \text{ für } s=1,3 \end{array} \right\}$ und abkürzend $m_s = m + \epsilon_s/2$.

Im einfachsten Falle kann man annehmen, daß die Ladungsverteilung im Kern die einer homogenen Kugel ist, was für $r_1 \le \varrho_1$ auf das Potential

$$V_{N_1}(r_1) = -\frac{Z_1 e^2}{R_1}\left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\left(\frac{r_1}{\varrho_1}\right)^2\right] \qquad (3.6.6)$$

führt, also

$$v_{N_1}\left(R(ax+1+\eta)\right) = -\frac{1}{\beta_1}\left[\frac{3}{2} - \frac{(ax+1+\eta)^2}{2\beta_1^2}\right] . \qquad (3.6.7)$$

4. NUMERISCHE ERGEBNISSE

4.1. Die numerische Lösungsmethode

Soweit ist unser Vorgehen exakt gewesen. Die unendliche Menge der Matrixelemente des Hamilton-Operators ist zur Dirac-Gleichung selbst vollständig äquivalent. Wenn wir jedoch die Basis beschneiden, um eine endliche Matrix zu erhalten, beschränken wir uns auf einen Unterraum des vollständigen Hilbertraumes. Welche Eigenwerte wir dann (näherungsweise) erhalten, hängt von den ausgewählten Basisfunktionen ab.

Wir stellen zunächst die Frage nach der Konvergenz solcher Näherungsverfahren für die Dirac-Gleichung zurück, und machen uns das Verfahren selbst klar.

Wie im Abschnitt 3.4. ausgeführt wurde, ist unsere Funktionenbasis $\langle nls,m|$ zwar vollständig, aber nicht orthogonal. Das hat zur Folge, daß in Matrix-Schreibweise die Dirac-Gleichung die Form

$$\langle n'l's',m|H|nls,m\rangle = E\langle n'l's',m|nls,m\rangle\,\delta_{s's} \qquad (4.1.1)$$

annimmt, wo auf der rechten Seite keine Diagonalmatrix auftaucht. Dies ließe sich umgehen, indem man vor Bildung der Matrixelemente aus unserem Basissystem ein Orthonormalsystem projiziert. Dieses Verfahren, Schmidtsche Orthogonalisierung genannt, ist wohlbekannt.

Es gibt jedoch einen für unsere Zwecke geeigneteren Weg. Schreiben wir die Gleichung (4.1.1) als

$$\hat{P}|\psi\rangle = E\hat{Q}|\psi\rangle\,, \qquad (4.1.2)$$

d.h. als Eigenwertproblem mit zwei Matrizen, so brauchen wir eigentlich nur die beiden Matrizen $\hat{P}$ und $\hat{Q}$ gleichzeitig zu diagonalisieren, oder anders ausgedrückt, die Eigenwerte von $\hat{Q}^{-1}\hat{P}$ zu suchen.

Wir gehen dazu, wie folgt, vor[33]:
Wir suchen zunächst eine unitäre Transformation U, die $\hat{Q}$ diagonal macht; dies ist möglich, weil $\hat{Q}$ ganz sicher symmetrisch ist.

$$U\hat{P}U^{+}U|\psi\rangle = EU\hat{Q}U^{+}U|\psi\rangle \qquad (4.1.3)$$

oder:
$$\hat{P}'|\psi'\rangle = E\hat{Q}'|\psi'\rangle \qquad (4.1.4)$$

mit diagonalem $\hat{Q}'$. Da $\hat{Q}'$ nur positive Eigenwerte haben kann ($\hat{Q}$ ist die Matrix der Skalarprodukte und als solche positiv definit!), gibt es eine Diagonalmatrix $\hat{S}$, so daß

$$\hat{S}\hat{S} = \hat{Q}' \qquad (4.1.5)$$

Enthält unsere Funktionenbasis keine linear abhängigen Funktionen (oder solche mit der Norm Null), so ist $\hat{Q}'$ und folglich auch $\hat{S}$ eine reguläre Matrix. Es gibt dann eindeutig bestimmte inverse Matrizen $\hat{Q}'^{-1}$ und $\hat{S}^{-1}$.
Wir multiplizieren (4.1.4) von links mit $\hat{S}^{-1}$ und erhalten:

$$\hat{S}^{-1}\hat{P}'\hat{S}^{-1}\hat{S}|\psi'\rangle = E\hat{S}^{-1}\hat{Q}'\hat{S}^{-1}\hat{S}|\psi'\rangle . \qquad (4.1.6)$$

Da $\hat{S}^{-1}$ und $\hat{Q}'$ als Diagonalmatrizen vertauschbar sind, erhalten wir mit

$$\hat{P}'' = \hat{S}^{-1}\hat{P}'\hat{S}^{-1} \quad , \quad |\psi''\rangle = \hat{S}|\psi'\rangle \qquad (4.1.7)$$

die Eigenwertgleichung mit nur noch einer Matrix :

$$\hat{P}''|\psi''\rangle = E|\psi''\rangle . \qquad (4.1.8)$$

Weil $\hat{P}$ und $\hat{P}'$ hermitesch sind, gilt dies auch für $\hat{P}''$.

$$(\hat{P}'')^{\dagger} = (\hat{S}^{-1}\hat{P}'\hat{S}^{-1})^{\dagger} = \hat{S}^{-1\dagger}\hat{P}'^{\dagger}\hat{S}^{-1\dagger} = \hat{S}^{-1}\hat{P}'\hat{S}^{-1} = \hat{P}'' , \qquad (4.1.9)$$

denn $\hat{S}^{-1}$ ist wie jede Diagonalmatrix mit reellen Elementen hermitesch.

Dann aber gibt es eine unitäre Transformation V, die $\hat{P}''$ diagonalisiert :

$$\hat{P}'''|\psi'''\rangle = V\hat{P}''V^{+}V|\psi''\rangle = EV|\psi''\rangle = E|\psi'''\rangle . \quad (4.1.10)$$

Insgesamt haben wir damit

$$\hat{P}''' = V\hat{S}^{-1}U\hat{P}U^{+}\hat{S}^{-1}V^{+} ; \quad (4.1.11)$$

$$|\psi'''\rangle = V\hat{S}U|\psi\rangle , \quad (4.1.12)$$

und $\hat{P}'''$ enthält in der Diagonale die Eigenwerte des Hamilton-Operators.

Die Matrix $\hat{S}^{-1}$ spielt dabei die Rolle einer nicht-orthogonalen Transformation der Basisfunktionen, während U und V einfache Drehungen vermitteln. Die Behandlung linear abhängiger Basisfunktionen ist ebenfalls möglich, dazu sei jedoch auf die Arbeit von H. J. Scheefer verwiesen[33]. Zur numerischen Ausführung der Diagonalisierung wurde ein Unterprogramm EIGEN verwendet, das auf der Grundlage der Jacobischen Methode arbeitet[33].

Über die Konvergenz gewöhnlicher Diagonalisationsverfahren braucht hier nichts gesagt zu werden. Sie ist (bei geeignet gewählter Basis) ausgezeichnet, wobei die Energieeigenwerte im allgemeinen von oben her angenähert werden. Dies liegt daran, daß üblicherweise der Hamilton-Operator ein nach unten beschränktes Energiespektrum besitzt[49] und daher jeweils nur höhere Eigenwerte beigemischt sein können.

Die Dirac-Gleichung besitzt hingegen auch ein Kontinuum mit negativen Energie-Eigenwerten, d.h. unser Hamilton-Operator ist weder nach unten noch nach oben

beschränkt. Es scheint jedoch, daß die Zustände des unteren Kontinuums nur sehr geringe Möglichkeiten der Wechselwirkung mit den Zuständen des oberen Kontinuums und den (von diesen abgelösten) gebundenen Zuständen besitzen. Diese empirisch festgestellte Tatsache wird gestützt durch die Beobachtung, daß beim Eintauchen eines gebundenen Zustandes ins untere Kontinuum der Dirac-Gleichung dieser lokalisiert bleibt und nur eine sehr geringe Energieunschärfe erhält[12]. Jedenfalls beobachtet man bei der Diagonalisierung, daß selbst in sehr starken Potentialen ($Z_1+Z_2 > Z_{cr} = 172$) die Trennung in gebundene Zustände und solche des positiven Kontinuums einerseits und Zustände des negativen Kontinuums andererseits äußerst scharf ist. Dies illustriert die in Fig. 18 gegebene Tabelle der Energie-Eigenwerte des Systems U-U. Entsprechend ist auch die Konvergenz der Energie-Eigenwerte der gebundenen Niveaus gut, wenngleich sie nicht mehr ausschließlich von oben her erfolgt.

Zur praktischen Ausführung der Diagonalisierung erwies sich eine Menge von 100 Basisfunktionen (3.4.1) als zweckmäßig, wobei je 25 auf eine Spinkomponente entfielen. Zur Berechnung der Matrixelemente benötigte man auf einer UNIVAC 1108 ca. 8 sec; die Diagonalisierung selbst beanspruchte zwischen 70 sec (für symmetrische Systeme) und 140 sec (für stark asymmetrische Systeme). Die Güte der erhaltenen Energie-Eigenwerte ergab sich nach den Tests zu 1-3%, je nach System (Z_1,Z_2) und Zentrenabstand R. Sie verschlechtert sich dabei mit wachsendem R.

4.2. Symmetrische Systeme

Systeme aus zwei Kernen gleicher Ladungszahl zeichnen sich dadurch aus, daß für unendlich große Abstände die Energieniveaus der beiden Einzelatome entartet sind. Nähert man die beiden Kerne einander an, so werden die Niveaus in erster Näherung entsprechend dem Potential des störenden Kerns um $-Ze^2/R$ abgesenkt. Dazu kommt eine Aufspaltung entarteter Niveaus des gleichen Kerns auf Grund des linearen Stark-Effekts. Die beiden 1s-Niveaus bleiben also in erster Näherung entartet, von den vier Niveaus der L-Schale wird je eines um den Betrag $\Delta E = 3e^2 a_o/R^2$ (a_o ist der Bohrsche Radius der L-Schale) angehoben bzw. abgesenkt. Dies gilt allerdings nicht mehr in dieser Einfachheit für sehr schwere Systeme, weil dort, bedingt durch relativistische Effekte, die Entartung der L-Schale aufgehoben ist.

Allgemein ergibt sich folgendes Bild : die Operatoren J_z und βP sind mit dem Hamilton-Operator vertauschbar, d.h. alle Zustände haben gute Parität und guten Drehimpuls um die Verbindungsachse der Zentren. Zustände zu verschiedenen Quantenzahlen m oder von entgegengesetzter Parität dürfen sich daher beliebig überkreuzen. Für alle anderen Zustände sind Kreuzungen verboten.

Man kennzeichnet die Niveaus im allgemeinen nach den Quantenzahlen, die sie in der Asymptotik $R \longrightarrow 0$ annehmen, d.h. nach den Zuständen des Compoundatoms, in die sie übergehen, sowie natürlich nach m und der Parität (g = gerade ; u = ungerade ; diese Bezeichnungen sind auch in der englischen Literatur üblich). Der tiefste

Zustand ist immer der $1s\sigma_g$-Zustand, darüber liegt das $2p_{1/2}\sigma_u$-Niveau. Für $R \longrightarrow \infty$ sind diese beiden Zustände entartet, sie gehen in die beiden 1s-Niveaus der Einzelatome über. Es ist klar, daß sie niemals andere Niveaus kreuzen oder sich ihnen nähern (außer in der Asymptotik).

Bei den höheren Niveaus fällt auf, daß die d- und die f-Niveaus bei Annäherung der Zentren zuerst energetisch abgesenkt werden, dann aber schon bei relativ großen Abständen sehr stark wieder angehoben werden, sodaß ihre Bindungsenergie im Compoundsystem sogar geringer sein mag als im Einzelatom. Dieses Verhalten führt zum Begriff der Promotion, auf den wir im Kap. 6.1. zurückkommen werden.

Als Beispiele sind die Systeme Br+Br ($Z_1=Z_2=35$) mit den Figuren 1 und 2 sowie Ho+Ho ($Z_1=Z_2=67$) mit der Figur 3 gewählt worden. Letzteres führt zum Compoundsystem $_{134}X$, das gerade noch eine Punktkernlösung zuläßt. Die Niveaus, die hier zu zwei Punktkernen berechnet wurden, hängen daher stark von der Ausdehnung der beiden Kerne ab (besonders für $j=1/2$ - Niveaus im Grenzfall $R \longrightarrow 0$). Das ebenfalls symmetrische System U+U wird mit ausgedehnten Kernen in Kap. 4.6. behandelt.

Für das System Br+Br sind auch die Wellenfunktionen der Molekülzustände $1s\sigma$ und $2p_{3/2}\sigma$ in den Tabellen 16(a,b) und 17(a,b) für je 8 verschiedene Zentrenabstände aufgelistet. Bei den Koeffizienten ist zu beachten, daß die Basisfunktionen nicht normiert sind.

4.3. Asymmetrische Systeme

Asymmetrische Systeme unterscheiden sich von symmetrischen grundsätzlich durch die fehlende Paritätserhaltung. Die Niveaus lassen sich daher nur noch nach m-Quantenzahlen klassifizieren, und nur Zustände mit verschiedenem m dürfen sich kreuzen. Wir nehmen im folgenden an, daß $Z_1 > Z_2$ sei. Als einziger allgemeiner Zug läßt sich feststellen, daß das tiefste molekulare Niveau $1s\sigma$ für $R \longrightarrow \infty$ in das 1s-Niveau des schwereren Partners übergeht. Der Verlauf der höheren Niveaus hängt vom Verhältnis $Z_1:Z_2$ ab.

Ist dieses kleiner als 2:1 , so liegt der 1s-Zustand des Z_2-Atoms tiefer als der $2p_{1/2}$-Zustand des Z_1-Atoms (dies gilt streng nur solange $Z_1\alpha$, $Z_2\alpha \ll 1$ ist, für sehr schwere Systeme liegt der $2p_{1/2}$-Zustand etwas tiefer), und das $2p_{1/2}\sigma$ -Niveau geht für $R \longrightarrow \infty$ in die K-Schale des leichteren Partners über. Für $Z_1:Z_2 \geq 2:1$ verbindet das $2p_{1/2}\sigma$ -Niveau die $2p_{1/2}$-Zustände des schwereren Atoms und des Compoundsystems.

Als Beispiele für den ersten Fall wurden die Niveauschemata für Br+Zr (Fig. 4), I+Sm (Fig. 5) und I+Au (Fig. 6) berechnet. Das System Cl+Pb (Fig. 7) dagegen ist sehr stark asymmetrisch; das 1s-Niveau des Cl-Atoms liegt energetisch auf einer Stufe mit der O-Schale des Bleis. (Dies gilt für Einelektronenatome; berücksichtigt man die Abschirmungseffekte, so liegt das 1s-Niveau des Cl-Atoms auf gleicher Höhe wie die M-Schale von Blei!). Die tiefsten vier Schalen gehen daher adiabatisch vom Bleiatom in die des Compoundelements $_{99}E$ über.

An dieser Stelle sei noch auf ein merkwürdiges Phänomen hingewiesen, das bei sehr schwach asymmetrischen Systemen ($Z_1 : Z_2 \approx 1$), wie etwa Br+Zr, auftritt. Bei langsamer Annäherung der beiden Kerne wird die K-Schale des schwereren Partners um $-Z_2 e^2/R$, die des leichteren hingegen um $-Z_1 e^2/R$ abgesenkt. Die beiden MO-Niveaus $1s\sigma$ und $2p_{1/2}\sigma$ nähern sich folglich, wenn R kleiner wird. Kommt R in die Nähe des K-Schalen-Radius, so treten starke Deformationen der beiden K-Schalen auf, und die erste Ordnung Störungstheorie ist nicht mehr ausreichend zur Beschreibung. Diesen als Pseudo-crossing bezeichneten Effekt behandeln wir unter Kap. 4.5. ausführlicher.

4.4. Level crossings

Im folgenden sollen einige interessante Punkte in den Niveauschemata näher untersucht werden. Der erste betrifft Kreuzungspunkte zweier Niveaus (level crossings). Bei unseren Betrachtungen über Symmetrien im System (Kap. 3.1.) und bei der Behandlung des nichtrelativistischen Problems ist schon einiges dazu gesagt worden. Festzuhalten bleibt nur, daß zwei Niveaus $|1\rangle$ und $|2\rangle$ sich (als Funktion von R) unbeeinflußt überkreuzen dürfen, wenn es einen Operator A gibt, der mit dem Hamilton-Operator kommutiert und ferner

$$A|1\rangle = a_1|1\rangle \quad , \quad A|2\rangle = a_2|2\rangle \quad \text{mit} \quad a_1 \neq a_2 \, . \qquad (4.4.1)$$

σ - und π-Niveaus kreuzen sich daher unbeschadet ($A = j_z$), desgleichen Zustände verschiedener Parität ($A = \beta P$) in symmetrischen Systemen. Wir wollen nun den Kreuzungspunkt zweier σ-Niveaus gleicher Parität im System Br-Br näher untersuchen. Dazu wählen wir das $2s\sigma$ - und das $3d_{3/2}\sigma$ - Niveau aus, die sich bei ca. 7500 fm Kernabstand "kreuzen". Siehe dazu Fig. 1. Rechnet man diese beiden Zustände im Bereich $6200 \text{ fm} \leq R \leq 8200 \text{ fm}$ sorgfältig durch, so erhält man das in Fig. 10 dargestellte Ergebnis. Die Kreuzung wird tatsächlich vermieden. Der minimale Abstand der beiden adiabatischen Niveaus, der die Restwechselwirkung zwischen ihnen angibt, beträgt

$$\Delta E \approx 165 \text{ eV} . \qquad (4.4.2)$$

Dies ist ziemlich genau von der Größe der Spin-Bahn-Wechselwirkung in einem d-Niveau der Bindungsenergie $E_d = -9.5$ keV. Dies legt die Vermutung nahe, daß - im Unterschied zum nicht-relativistischen Problem - gerade

die Spin-Bahn-Wechselwirkung dafür verantwortlich ist, daß keine dem Drehimpulsquadrat analoge Erhaltungsgröße existiert (s. Kap. 3.1.).

Im übrigen ist die hier numerisch gefundene Tatsache der Abstoßung zweier σ-Niveaus ein Beweis dafür, daß es diese Erhaltungsgröße nicht gibt, d.h. daß die Zweizentren-Dirac-Gleichung nicht weiter separierbar ist!

Vergleichen wir die Abstoßung der beiden Zustände mit ihrer energetischen Neigung zueinander, so erhalten wir eine Wechselwirkungs-Strecke

$$\Gamma = \frac{\Delta E}{\frac{\partial}{\partial R}\left[E_1(R) - E_2(R)\right]} \approx 295\ fm\ . \qquad (4.4.3)$$

Anstatt der Bindungsenergien könnten wir auch die Wellenfunktionen betrachten. Im Bereich der vermiedenen Kreuzungsstelle lassen sie sich darstellen in der Form

$$|1\rangle = \sin\varphi\,|2s\sigma\rangle + \cos\varphi\,|3d\sigma\rangle$$
$$|2\rangle = \cos\varphi\,|2s\sigma\rangle - \sin\varphi\,|3d\sigma\rangle\ . \qquad (4.4.4)$$

Dabei variiert φ zwischen 0° und 90°, wenn R die Kreuzungsstelle passiert. Diese Phasenverschiebung um 90° ist charakteristisch für eine solche verbotene Kreuzung (avoided crossing); wir werden im nächsten Kapitel einen anderen Prozeß kennenlernen.

Die numerisch berechnete Phase $\varphi(R)$ findet man in Fig 11. Aus numerischen Gründen variiert sie nicht zwischen 0° und 90°, sondern zwischen (ca.) 90° und 180°. Die Mitte des Phasensprungs liegt wieder bei 7450 fm, und die Breite des Übergangs (die Veränderung von φ um 45°) beträgt Γ = 290 fm. Dies bestätigt die Ergebnisse des Energiebildes. Bezüglich der Rolle solcher Kreuzungsstellen in dem Prozeß der Ionisation während eines Stoßvorgangs verweisen wir auf Kap. 6.1.

4.5. Pseudo-crossings

Betrachtet man das Niveauschema des Systems Br+Zr (Fig. 4), so fällt dort die Annäherung des $2p_{1/2}\sigma$- und des $1s\sigma$-Zustands bei $R = 10^4$ fm auf. Diese hat allem Anschein nach große Ähnlichkeit mit dem im vorangegangenen Kapitel untersuchten Phänomen. In der Tat wäre hier die Kreuzung der beiden Zustände verboten, weil das System asymmetrisch ist, die Niveaus also keine gute Parität besitzen. Dennoch trügt der Schein.

War im Falle einer Kreuzung auf der einen Seite

$$|1\rangle = |3d\sigma\rangle \quad , \quad |2\rangle = |2s\sigma\rangle \tag{4.5.1}$$

und auf der anderen Seite der Kreuzungsstelle

$$|1\rangle = |2s\sigma\rangle \quad , \quad |2\rangle = -|3d\sigma\rangle \quad , \tag{4.5.2}$$

so ist hier auf der einen Seite

$$|1\rangle = |1s\sigma\rangle \quad , \quad |2\rangle = |2p\sigma\rangle \tag{4.5.3}$$

und auf der anderen Seite indes

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \left(|1s\sigma\rangle + |2p\sigma\rangle\right)\tfrac{1}{\sqrt{2}} \quad , \\ |2\rangle &= \left(|1s\sigma\rangle - |2p\sigma\rangle\right)\tfrac{1}{\sqrt{2}} \quad . \end{aligned} \tag{4.5.4}$$

Drückt man die Mischung der beiden Niveaus wie in Gl. (4.4.4) durch eine Phase φ aus, so variiert diese bei einer Kreuzung zwischen 0° und 90°, bei uns aber nur zwischen 0° und 45°. Man spricht daher von einer Pseudokreuzung (pseudo-crossing).

Grob läßt sich Gl. (4.5.4) so einsehen: Läßt man R anwachsen, so hat man in Fig. 4 (weil im System Br+Zr immer noch $(Z_1-Z_2) \ll (Z_1+Z_2)$ ist) zunächst zwei Zustände $|1s\sigma\rangle$ und $|2p\sigma\rangle$ fast guter, aber entgegenge-

setzter Parität. Geht $R \longrightarrow \infty$, so gehen diese über in zwei Zustände, von denen der eine zum Br-Atom, der andere zum Zr-Atom gehört: $|1s_{Br}\rangle$, $|1s_{Zr}\rangle$. Diese aber sind im wesentlichen gerade Summe und Differenz der anfangs vorliegenden Molekülzustände. (Das Argument ist nur exakt in symmetrischen Systemen, wo aber wegen der Energieentartung der beiden K-Schalen im Grenzfall $R \longrightarrow \infty$ jede Linearkombination der beiden Zustände ebenfalls Eigenzustand ist.)

Ähnliche Pseudo-Kreuzungen in höheren σ-Niveaus sind seit langem bekannt und ausführlich diskutiert worden[47,63,104]. Bei zeitabhängigen Systemen ist auf sie die Formel von Landau und Zener nicht anwendbar (s. Kap. 6.1.), da sie einen Phasensprung von 90° voraussetzt. Für bestimmte Formen der Wechselwirkung zwischen zwei Niveaus mit einem Phasensprung von nur 45° ist eine analoge Formel zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit von Demkov angegeben worden[105]. Neuesten Messungen zufolge scheint ein solcher Demkov-Übergang zwischen dem $1s\sigma$ - und dem $2p_{1/2}\sigma$ -Niveau bei der K-Schalen-Ionisation von Zr-Targets durch Br-Ionen eine Rolle zu spielen[106].

4.6. Der Eintauchpunkt für überkritische Systeme

Der Unterschied zwischen den Lösungen der relativistischen und denen der nicht-relativistischen Wellengleichung wird umso größer, je tiefer die Elektronen gebunden sind. Betrachtet man ein bestimmtes Niveau, etwa $|1s\sigma\rangle$, so nimmt er mit wachsender Gesamtladung Z_1+Z_2 des betrachteten Systems zu.

Die Lösungen weichen nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ von den nicht-relativistischen Lösungen ab, wenn $(Z_1+Z_2)\alpha > 1$ wird. Für einen Punktkern mit $Z\alpha > 1$ besitzt die Dirac-Gleichung keine Eigenzustände zum Drehimpuls $j=h/2$ mehr. Zerlegt man den Kern in zwei Kerne Z_1, Z_2 mit $Z_1+Z_2 = Z$, so verschwindet diese Singularität für jeden endlichen Abstand R zwischen den Kernen. Läßt man jedoch R gegen Null gehen, so tritt die Singularität sofort wieder auf, denn die Bindungsenergie eines Zustands zu $j = h/2$ nimmt proportional $1/R$ zu[26].

Bereits vorher (Kap. 3.6.) wurde dargelegt, daß dann die Annahme eines Punktkerns eine unzulässige physikalische Idealisierung darstellt. Man muß die Zweizentren-Dirac-Gleichung - zumindest für kleine Kernabstände R - zu einer ausgedehnten Ladungsverteilung lösen. Dies wurde für das System U+U durchgeführt; die Ergebnisse zeigt Fig. 8. Das Niveauschema wurde nur bis zur Coulomb-Barriere (d.h. R = 15 fm) gerechnet, weil für kleinere Abstände die Kerne überlappen und damit die zeitliche Konstanz der inneren Kernwellenfunktionen nicht mehr gewährleistet ist. Für die tiefsten gebundenen Niveaus findet sich das gleiche Schema in Fig. 9 noch einmal

in linearem Maßstab aufgetragen. Man sieht dort deutlich, daß das singuläre Verhalten der Niveaus erst für Abstände $R \leq 150$ fm auftritt.

Von entscheidender Wichtigkeit für die Berechnung der Positronen-Querschnitte bei dem im Kap. 6.4. erläuterten Effekt des Zerfalls des unterkritischen Vakuums ist der Abstand R_{cr}, bei dem die Bindungsenergie eines gebundenen Zustands $2m_e c^2$ erreicht. Für experimentelle Untersuchungen in absehbarer Zukunft bieten sich dazu die Systeme U+U, U+Cf, Cf+Cf an. In diesen wiederum interessieren nur die Molekularzustände $1s\sigma$ und $2p_{1/2}\sigma$. Ihren Verlauf für Abstände $15 \text{ fm} \leq R \leq 240 \text{ fm}$ zeigt Fig. 12. Für die $1s\sigma$-Niveaus sind die Unterschiede zwischen den Energien zu Punktkernen und denen zu ausgedehnten Kernen vermerkt.

Die genauen Werte des Eintauchpunkts R_{cr} für Kerne mit homogener Ladungsverteilung und einem Radius $r_o = 1.2\text{fm} \cdot A^{1/3}$ sind :

	$R_{cr}(1s)$	$R_{cr}(2p_{1/2})$
U+U	34.7 fm	---
U+Cf	47.7 fm	16.1 fm
Cf+Cf	61.1 fm	25.4 fm

(4.6.1)

In den beiden letzten Systemen muß also das $2p_{1/2}\sigma$-Niveau bei der Berechnung des Wirkungsquerschnitts der Auto-Ionisation von Positronen berücksichtigt werden.

5. DAS VIEL-ELEKTRONEN-PROBLEM

5.1. Der Hartree-Fock- Ansatz

Will man mehr als ein Elektron in einem äußeren Potentialfeld behandeln, so empfiehlt es sich, von den Feldgleichungen für Elektronen auszugehen. Beschreibt $\psi(x)$ das Elektronenfeld, A_μ^{ex} das äußere elektromagnetische Vierervektorpotential und A_μ das von den Elektronen selbst erzeugte, so lautet die Feldgleichung[34-36]:

$$(\gamma^\mu p_\mu - e\gamma^\mu A_\mu^{ex} - M)\,\psi(x) - \\ - \tfrac{1}{2}e\left(A_\mu(x)\,\psi(x)\,\gamma^{\mu T} + \gamma^\mu\,\psi(x)\,A_\mu(x)\right) = 0 \,. \qquad (5.1.1)$$

Die Symmetrisierung innerhalb der Klammer erfolgt dabei zum Zweck der Erhaltung der Hermitezität. Das vom ψ-Feld erzeugte Potentialfeld ist gegeben durch eine Faltung mit dem Photonenpropagator:

$$A_\mu(x) = e\int D_{F\mu\nu}(x-y)\,j^\nu(y)\,d^4y \qquad (5.1.2)$$

mit dem Elektronenstrom

$$j^\nu(y) = \tfrac{1}{2}\left(\bar\psi(y)\,\gamma^\nu\,\psi(y) - \psi(y)\,\gamma^{\nu T}\,\bar\psi(y)\right) . \qquad (5.1.3)$$

Man kann nun das Elektronenfeld ψ nach Einteilchen-Zuständen ϕ_p und Erzeugungs- bzw. Vernichtungs-Operatoren b_p^+, b_p; d_p^+, d_p oberhalb bzw. unterhalb einer bestimmten Fermi-Energie F entwickeln:

$$\psi(x) = \sum_{E_p>F} b_p\,\phi_p(x) + \sum_{E_p<F} d_p^+\,\phi_p(x) \,. \qquad (5.1.4)$$

Die Erzeuger bzw. Vernichter genügen dabei folgenden Antikommutations-Beziehungen :

$$[b_p , b^+_{p'}]_+ = \delta_{pp'} \qquad E_p, E_{p'} > F \ , \qquad (5.1.5a)$$

$$[d_p , d^+_{p'}]_+ = \delta_{pp'} \qquad E_p, E_{p'} < F \ . \qquad (5.1.5b)$$

Alle übrigen Antikommutatoren verschwinden.

Nimmt man jetzt Einteilchen-Matrixelemente $\langle 0| \cdots b^+_q |0\rangle$ bzw. $\langle 0| \cdots d^+_q |0\rangle$ der Feldgleichung (5.1.1), so erhält man für jedes q eine Teilchen-Gleichung. Sie lautet[34-36]:

$$\begin{aligned}
&(\gamma^\mu p_\mu - e\gamma^\mu A^{ex}_\mu - M)\,\phi_q(x) = \\
&= e^2 \gamma_\mu \int d^4y\, D_0(y-x) \tilde{\sum_p} \bar{\phi}_p(y) \gamma^\mu \phi_p(y)\, \phi_q(x) - \\
&\quad - e^2 \gamma_\mu \int d^4y\, D_0(y-x) \tilde{\sum_p} \bar{\phi}_p(y) \gamma^\mu \phi_p(x)\, \phi_q(y) = \\
&= e^2 \gamma_\mu \int d^4y\, D_0(y-x) \tilde{\sum_p} \bar{\phi}_p(y) \gamma^\mu \cdot \\
&\qquad \cdot \left(\phi_p(y)\phi_q(x) - \phi_p(x)\phi_q(y)\right) \ . \qquad (5.1.6)
\end{aligned}$$

Dabei haben wir folgende Bezeichnung eingeführt :

$$\tilde{\sum_p} \equiv \frac{1}{2}\left(\sum_{\varepsilon_p < F} - \sum_{\varepsilon_p > F}\right) \qquad (5.1.7)$$

und den Photonen-Propagator in der Darstellung von Schwinger und Feynman

$$D_0(y-x) = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{i}{4\pi[(y-x)^2 - i\varepsilon]} \qquad (5.1.8)$$

verwendet.

Die Gleichungen (5.1.6) wurden zuerst von P.-G. Reinhard aus den Schwingergleichungen für die gekoppelten Elektronen- und Photonen-Felder abgeleitet[37]. Die hier nachvollzogene Methode der Herleitung geht auf J. Rafelski zurück[34]. Sie stellen eine vollständige Formulierung des feldtheoretischen Vielelektronenproblems in allen

Ordnungen des äußeren Feldes und bis zur Ordnung e^2 in den Strahlungskorrekturen dar.

Um zu den üblichen Hartree-Fock-Gleichungen zu gelangen, bemerken wir, daß

$$\tilde{\sum_p} = \sum_{0 \le E_p < F} + \frac{1}{2}\left(\sum_{E_p<0} - \sum_{E_p>0}\right) \equiv \sum_p^{HF} + \sum_p^{Ueh} \quad , \qquad (5.1.9)$$

d.h. daß die Tilde-Summe in eine Summe über die reellen Elektronenzustände und die Uehlingsumme zerlegt werden kann. Indem wir die Uehlingsumme vernachlässigen, lassen wir alle sogenannten "feldtheoretischen" Korrekturen fort und erhalten die Hartree-Fock-Gleichungen :

$$\begin{aligned}(c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta Mc^2 + V(\vec{r}) - E_q)\,\phi_q(\vec{r}) = \\ + e^2\gamma_0\gamma_\mu \int d^3r' \frac{\sum_p^{HF} \phi_p^+(\vec{r}')\,\gamma^0\gamma^\mu\,\phi_p(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,\phi_q(\vec{r}) - \\ - e^2\gamma_0\gamma_\mu \int d^3r' \frac{\sum_p^{HF} \phi_p^+(\vec{r}')\,\gamma^0\gamma^\mu\,\phi_p(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\cdot \\ \cdot \exp\left(i|E_p-E_q|\cdot|\vec{r}-\vec{r}'|\right)\phi_q(\vec{r}') \quad . \qquad (5.1.10)\end{aligned}$$

Dies sind die üblicherweise verwendeten Hartree-Fock-Gleichungen mit dem exakten Retardierungsterm im Austauschglied[38] *).

Will man nicht nur das stationäre Problem unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung lösen, sondern das dynamische des Schwerionenstoßes, so darf man bei der Ableitung der Teilchen-Gleichungen nicht nur die Matrixelemente zu Einteilchen-Zuständen nehmen, sondern

*) Je nach verwendetem Maßsystem lautet der Faktor vor den Wechselwirkungstermen e^2 oder $e^2/4$.

muß noch n-Teilchen-(n-1)-Loch-Zustände beimischen :

$$b^{+}_{q_1} \cdots b^{+}_{q_n} \, d^{+}_{p_1} \cdots d^{+}_{p_{n-1}} \, |0\rangle \quad .$$

Man erhält dann Multikonfigurations-Hartree-Fock-Gleichungen. Auf ihre nähere Behandlung soll hier verzichtet werden[67].

5.2. Die relativistische Thomas-Fermi-Näherung für zwei Zentren

Die nichtlinearen Ausdrücke in den Hartree-Fock-Gleichungen (5.1.10) haben die Aufgabe, die Wechselwirkung der Elektronen untereinander zu beschreiben, die das Coulomb-Potential des Kerns effektiv abändert. Da man keine andere Lösungsmethode für solche nichtlinearen Differentialgleichungen hat als die Linearisierung durch Iteration, erscheint es als wesentliche Vereinfachung, die nichtlineare Wechselwirkung zuvor durch ein geeignetes Modell effektiv zu beschreiben. Dieser Weg wurde durch L. H. Thomas[39] und E. R. Fermi[40] gewiesen. Im Thomas-Fermi-Modell beschreibt man die Elektronenhülle als Elektronengas im Potentialfeld des Kerns.

Das Potential, in dem sich die Elektronen dann effektiv aufhalten, ist durch die Gleichung

$$\Delta V(\mp) = \frac{4e^2}{3\pi\hbar^3}\left[2M\left(V_\infty - V(\mp)\right)\right] \qquad (5.2.1)$$

gegeben, in der V_∞ das Potential am Rande des Atoms ist. Für neutrale Atome hat man $V_\infty = 0$. Seither sind viele Korrekturen zu dem einfachen Modell hinzugefügt worden[41].

An dieser Stelle sollen nur die Grundzüge eines Thomas-Fermi-Modells dargelegt werden, das die relativistische Bewegung der Elektronen und die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt.

M. Rudkjøbling[42] hat aus der Dirac-Gleichung einen Ausdruck für die Anzahl der Elektronenzustände im Intervall (E,E+dE) der Gesamtenergie abgeleitet :

$$dn(\vec{r},E) =$$

$$= \frac{1}{\pi^2(\hbar c)^3}\left\{(E-V(\vec{r}))^2 - (Mc^2)^2 - (\vec{r}\cdot\nabla V(\vec{r}))^2\right\}^{\frac{1}{2}}(E-V(\vec{r}))\,dE \,. \quad (5.2.2)$$

Man erhält daraus die Ortsdichte

$$\varrho(\vec{r}) = \int_0^\infty n(\vec{r},E)\,\frac{dE}{\exp[(E-E_\infty)/kT]+1} \quad (5.2.3)$$

für das Elektronengas bei einer bestimmten Temperatur T. k ist die Boltzmann-Konstante. Für ein Elektronengas am absoluten Nullpunkt, d.h. ohne Teilchen-Loch-Anregungen, erhält man explizit :

$$\varrho(\vec{r}) = -\frac{e\,(2M)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}\left\{(V_\infty - V) + \frac{(V_\infty-V)^2 - (\vec{r}\cdot\nabla V)^2}{2Mc^2}\right\}^{3/2} . \quad (5.2.4)$$

Dabei gilt analog zu Gl. (5.2.1) der Zusammenhang

$$V_\infty = V(r\to\infty) = E_\infty - Mc^2 \,. \quad (5.2.5)$$

Indem man dieses Resultat in die Poisson-Gleichung einsetzt, gelangt man zur relativistischen Verallgemeinerung der Thomas-Fermischen Differentialgleichung[43]:

$$\Delta V(\vec{r}) = -4\pi e\,\varrho(\vec{r}) =$$

$$= \frac{4e^2}{3\pi\hbar^3}\left[2M(V_\infty - V)\right]^{3/2}\left\{1 + \frac{V_\infty - V}{2Mc^2} - \frac{(\vec{r}\cdot\nabla V(\vec{r}))^2}{2Mc^2(V_\infty - V)}\right\}^{3/2} . \quad (5.2.6)$$

In dieser Form sieht man besonders gut, welchen Einfluß die relativistischen Effekte auf die Gleichung haben. Für $|r| \longrightarrow 0$, in der Umgebung einer punktförmigen Ladung ist ja $V \longrightarrow -Ze^2/r$ und die beiden Zusatzterme in der letzten Klammer von Gl. (5.2.6) heben sich genau auf. (Damit verschwindet auch die Singularität $\Delta V \sim r^{-3}$, die in der einfachen relativistischen Gleichung - ohne den Spin-Bahn-Kopplungsterm $(\vec{r}\cdot\nabla V)^2$ - zu der Divergenz

$V \sim (r^2 \ln r)^{-1/2}$ geführt hatte[44,45].)

Wir wenden die Gleichung (5.2.6) auf zwei Ladungszentren an und beschränken uns dabei auf neutrale Moleküle, d.h. $V_\infty = 0$. Mit Hilfe der in den Kapiteln 2.2. und 3.2. gegebenen Transformationseigenschaften elliptischer Koordinaten folgt :

$$\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}\left[(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}\right] + \frac{\partial}{\partial\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right] + \frac{\xi^2-\eta^2}{(1-\eta^2)(\xi^2-1)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} V(\xi,\eta,\varphi) =$$

$$= \frac{4e^2R^2}{3\pi\hbar^3}\left[-2MV(\xi,\eta,\varphi)\right]^{3/2}(\xi^2-\eta^2)\cdot$$

$$\cdot\left\{1 - \frac{V(\xi,\eta,\varphi)}{2Mc^2} - \frac{\left[\left[\xi(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \eta(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right]V(\xi,\eta,\varphi)\right]^2}{2Mc^2(\xi^2-\eta^2)^2V(\xi,\eta,\varphi)}\right\}^{\frac{3}{2}}. \quad (5.2.7)$$

Es läßt sich, was physikalisch sinnvoll ist, eine Lösung V finden, die nicht von φ abhängt. Für diese entfällt der letzte Term der linken Seite von Gl. (5.2.7). Mit

$$(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} \equiv \mathcal{D}_\xi \quad , \quad (1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta} \equiv \mathcal{D}_\eta \quad (5.2.8)$$

lautet sie einfach :

$$\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\mathcal{D}_\xi + \frac{\partial}{\partial\eta}\mathcal{D}_\eta\right]V(\xi,\eta) = \frac{4e^2R^2}{3\pi\hbar^3}(\xi^2-\eta^2)(-2Mc^2)^{3/2}\cdot$$

$$\cdot\left\{1 - \frac{V(\xi,\eta)}{2Mc^2} - \frac{\left[(\xi\mathcal{D}_\xi + \eta\mathcal{D}_\eta)V(\xi,\eta)\right]^2}{2Mc^2(\xi^2-\eta^2)^2V(\xi,\eta)}\right\}^{\frac{3}{2}}. \quad (5.2.9)$$

6. ANWENDUNGEN

6.1. Ionisation während des Stoßes

Will man die inneren Elektronenschalen schwerer Atome ionisieren, so erweist sich der Beschuß mit schweren Ionen als geeignete Methode. Zur Berechnung der Ausbeute und Form der Röntgenspektren aus Molekülübergängen und zur Bestimmung des Positronenquerschnitts in überkritischen Kollisionen ist es unerläßlich, die Ionisationswahrscheinlichkeiten der inneren Schalen während eines Streuvorgangs zu kennen.

Eine Reihe von Modellen ist dafür entwickelt worden. Man kann sie im wesentlichen in zwei Gruppen unterteilen: (a) Man untersucht die direkte Coulomb-Anregung von einem gebundenen Niveau ins Kontinuum auf Grund des zeitlich veränderlichen Potentials, das vom Projektil erzeugt wird. Dabei kann dieses entweder in Bornscher Näherung behandelt oder quasiklassisch beschrieben werden[50-53]. Falls man das Projektil auf einer geraden Trajektorie laufen läßt, ergeben beide Wege das gleiche Ergebnis[52].

Für den Ionisations-Querschnitt eines K-Schalen-Elektrons im Atom Z_2 durch Beschuß mit einem Projektil der Ladung Z_1 und der (konstanten) Geschwindigkeit v_1 ergibt sich[54,55]:

$$\frac{d\sigma_K}{dE_f} = \frac{64\pi}{5}\left(\frac{Z_1 Z_2 \alpha c}{v_1 a_0}\right)^2 |N_i N_f|^2 \left(\frac{\hbar v_1}{E_f - E_K}\right)^{10} . \qquad (6.1.1)$$

Dabei ist E_f die Energie des ionisierten Elektrons und E_K seine vorherige Bindungsenergie. a_0 ist der Bohrsche Radius und N_i, N_f stellen Normierungskonstanten dar. Auffallend ist dabei die starke Abhängigkeit von der Bindungs-

energie der zu ionisierenden Elektronen: E_k^{-10} ! Dieser Faktor läßt die Ionisations-Wahrscheinlichkeit im allgemeinen für schwere Targetatome stark absinken.

In der Ableitung der Formel (6.1.1) sind eine Reihe von Vernachlässigungen gemacht worden, die besonders für schwere Projektile ($Z_1 \lessapprox Z_2$) nicht erlaubt sind[57]: die Coulomb-Ablenkung des Projektils müßte berücksichtigt werden[56], die Zunahme der Bindungsenergie des K-Elektrons bei Annäherung des Projektils, sowie die Polarisation seiner Ladungsverteilung. Außerdem müßten relativistische Elektronen-Wellenfunktionen Verwendung finden.

Es sei hier noch auf die Review-Artikel von J. D. Garcia et al.[58] und G. N. Ogurtsov[59] hingewiesen.

(b) In Kollisionen, die noch als adiabatisch zu bezeichnen sind, bilden sich Molekülorbitale aus. Die Ionisierung einer inneren Elektronenschale kann nun auf die Weise erfolgen, daß das betreffende Elektron in ein anderes, freies Molekülniveau überspringt. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß ist an den Stellen besonders groß, an denen sich zwei Niveaus besonders nahe kommen, also an vermiedenen Kreuzungsstellen. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs an einer solchen Stelle wird durch die von Landau[60], Zener[61] und Stückelberg[62] abgeleitete Formel

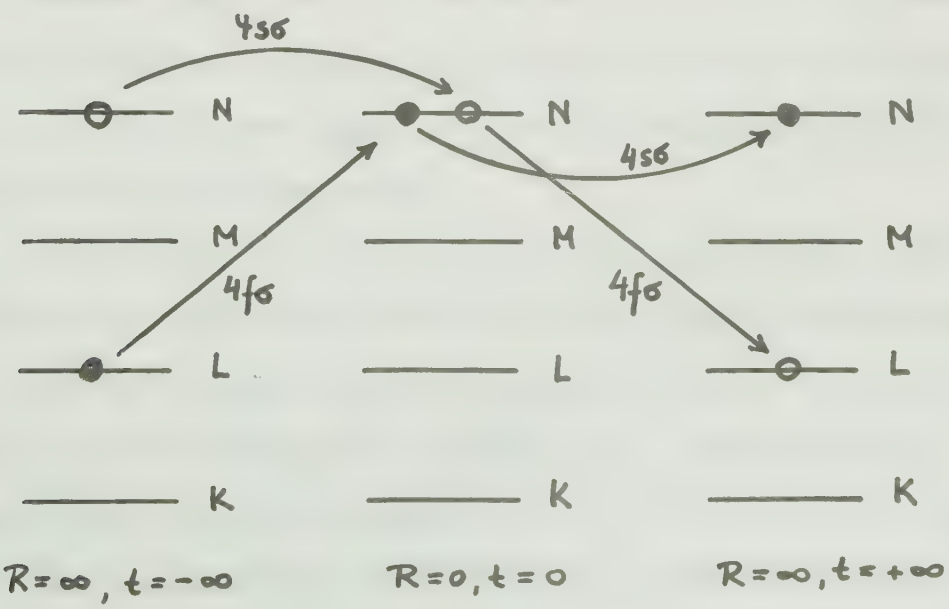
$$p = \exp\left[-\frac{2\pi}{\hbar}\,\frac{|\langle H_{12}\rangle|^2}{v\,\frac{\partial}{\partial R}(\Delta E_{12})}\right] \qquad (6.1.2)$$

gegeben. ΔE_{12} ist dabei der Energieabstand der beiden Niveaus, H_{12} die Wechselwirkung zwischen den beiden und v die (radiale) Geschwindigkeit des Projektils. Wie man

leicht sieht, springt bei $v \longrightarrow \infty$ das System mit der Wahrscheinlichkeit 1 in den anderen Zustand über. Das besagt nichts anderes, als daß an solchen Punkten die Bedingung der Adiabatizität verletzt ist und sinnvollerweise nicht mehr von adiabatischen Zuständen gesprochen werden kann.

Es ist daher zweckmäßig, zur modellmäßigen Beschreibung sogenannte "diabatische" Zustände einzuführen, die sich kreuzen. In erster Näherung verhält sich das System dann so, daß die Elektronenverteilung ihre Form beizubehalten versucht, auch wenn das Elektron dazu einen energetisch angeregten Zustand besetzen muß.

Diese Betrachtungsweise liegt dem Fano-Lichten-Modell oder Promotionsmodell zu Grunde, das sich in vielen Fällen hervorragend bewährt hat, in denen die Ionisations-Wahrscheinlichkeit stark mit der Ladungszahl von Projektil und Target schwankt[63,64]. Die Erzeugung eines Loches in der L-Schale bei einer symmetrischen Kollision kann dann etwa über den folgenden Mechanismus verstanden werden :



Dabei benutzt man, daß sich das 4fσ - und das 4sσ - Niveau für $R \longrightarrow 0$ sehr nahe kommen, und daher an dieser Stelle eine große Wahrscheinlichkeit für eines Übergang des Elektrons vom 4fσ - in den 4sσ -Zustand besteht. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß das 4sσ -Niveau bereits ionisiert ist. Auch bei nicht sehr heftigen Stößen ist die Wahrscheinlichkeit für die Coulomb-Ionisation der N-Schale aber ziemlich groß.

Die Wechselwirkungen, die solche Übergänge zwischen benachbarten Niveaus induzieren können, sind die radiale Kopplung und die Rotations-Kopplung (siehe Kap. 1.5.). In unserem Falle, wo wir es mit zwei σ -Niveaus zu tun haben, kommt nur die radiale Kopplung in Betracht; die Rotations-Kopplung vermittelt zwischen Zuständen mit $\Delta m = \pm 1$.

(c) Das Promotionsmodell ist bis heute fast ausschließlich qualitativ betrachtet worden[65]; die Ionisations-Querschnitte liegen gewöhnlich um einige Größenordnungen über denen durch Coulomb-Anregung. Beschränkt man sich jedoch nicht nur auf solche Spezialfälle, sondern bedenkt man, daß Übergänge zwischen verschiedenen Molekülorbitalen jederzeit und an jeder Stelle möglich sind, so erhält man immer Beiträge zusätzlich zur Coulombanregung ins Kontinuum.

Da man sich in diesem Fall nicht auf eizelne Kreuzungspunkte beschränken kann, muß man exakte Rechnungen mit Molekülorbitalen durchführen. Dies läuft im wesentlichen auf die Lösung der im Kap. 1.4. abgeleiteten gekoppelten Kanal-Gleichungen (1.4.18) hinaus. Die einzigen (mir bekannten) Rechnungen in dieser Richtung

wurden von R. D. Piacentini und A. Salin am System H+He ausgeführt, mit nicht-relativistischen Einelektronen-Zuständen[66].

Für schwere Systeme und dort insbesondere zur Bestimmung der K-Schalen-Ionisation ist die Verwendung relativistischer Wellenfunktionen und Energien unerläßlich[68]. Es ist zu hoffen, daß diese Rechnungen die Diskrepanzen zwischen der Theorie der Coulomb-Anregung ins Kontinuum ohne Verwendung von Molekülniveaus und neueren Experimenten zur K-Schalen-Ionisation in schweren Systemen beseitigen helfen[69-74]. Darüber hinaus können sie erstmals Voraussagen für Systeme wie Pb+Pb oder U+U geben.

6.2. Dipol-Übergangs-Matrixelemente

Das Übergangs-Matrixelement für spontane Emission elektromagnetischer Strahlung der Wellenzahl $\vec{k}$ und Polarisation $\vec{\epsilon}$ zwischen zwei stationären Zuständen i und f ist gegeben durch[75]: ($\hbar$=c=1)

$$M_{fi}(\vec{k},\vec{\epsilon}) = \frac{\alpha}{\omega}\left|\langle\psi_f|\vec{\alpha}\cdot\vec{\epsilon}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}|\psi_i\rangle\right|^2 . \qquad (6.2.1)$$

Mit Hilfe der Relation

$$\vec{\alpha} = i\left[H,\vec{r}\right]_- \qquad (6.2.2)$$

erhält man daraus :

$$M_{fi}(\vec{k},\vec{\epsilon}) = \frac{\alpha}{\omega}\left|\langle\psi_f|\left[H,\vec{r}\cdot\vec{\epsilon}\right]_- e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}|\psi_i\rangle\right|^2 . \qquad (6.2.3)$$

Im Grenzfall langer Wellenlängen genügt es, sich auf das erste Glied in der Entwicklung der Exponentialfunktion zu beschränken, also $e^{ikr} = 1$ zu setzen. Dann vereinfacht sich das Matrixelement (6.2.3) zu dem für Dipolstrahlung :

$$M_{fi}(\vec{k},\vec{\epsilon}) = \alpha\omega\left|\langle\psi_f|\vec{r}\cdot\vec{\epsilon}|\psi_i\rangle\right|^2 . \qquad (6.2.4)$$

Summation über alle Polarisationsrichtungen ergibt einen Faktor 2/3, also

$$M_{fi} = \frac{2}{3}\alpha\omega\left|\langle\psi_f|\vec{r}|\psi_i\rangle\right|^2 . \qquad (6.2.5)$$

Um die Übergangswahrscheinlichkeit zu erhalten, muß man Fermis Goldene Regel anwenden :

$$P = \frac{1}{2\pi} M_{fi}\,\rho(\omega) =$$

$$= \frac{4}{3}\alpha\omega^3\left|\langle\psi_f|\vec{r}|\psi_i\rangle\right|^2 . \qquad (6.2.6)$$

Um diesen Ausdruck für die Basisfunktionen (3.4.1) auszuwerten, müssen wir $\vec{r}$ in elliptischen Koordinaten

darstellen :

$$\left.\begin{aligned} z &= R\,\xi\eta \\ x \pm iy &= R\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\; e^{\pm i\varphi} \end{aligned}\right\} . \qquad (6.2.7)$$

Man erkennt sofort die Gültigkeit der Auswahlregeln : Die z-Komponente liefert nur Übergänge zwischen Zuständen ψ_i und ψ_f mit $\Delta m = 0$, die $(x \pm iy)$-Komponenten hingegen nur für solche mit $\Delta m = \pm 1$. Die explizite Auswertung der Matrixelemente (6.2.6) mit den Operatoren (6.2.7) ist mit Hilfe der in Kap. 3.5. angegebenen Rekursionsformeln analytisch möglich[76].

6.3. Röntgenspektren aus Molekül-Übergängen

Die Übergangszeiten für K_α-Strahlung in schweren Atomen liegen in der Größenordnung von $\tau = 10^{-17}$sec . Genaue Hartree-Fock-Rechnungen[77] ergeben folgendes Bild:

Z	τ (10^{-17}sec)
92	2.41
112	1.05
130	0.59
150	0.52
160	0.83
170	1.68

(6.3.1)

Die Übergangszeiten nehmen also zuerst mit wachsendem Z stark ab (proportional zu Z^{-4} für kleine Z), bis sie nach Z = 145 wieder zunehmen. Dies hat seinen Grund darin, daß für Z > 145 die K-Schale in ihrer räumlichen Ausdehnung sehr stark schrumpft und dadurch das Dipolmoment in Gl. (6.2.6) schneller abnehmen läßt, als der Energiefaktor ω^3 anwachsen kann.

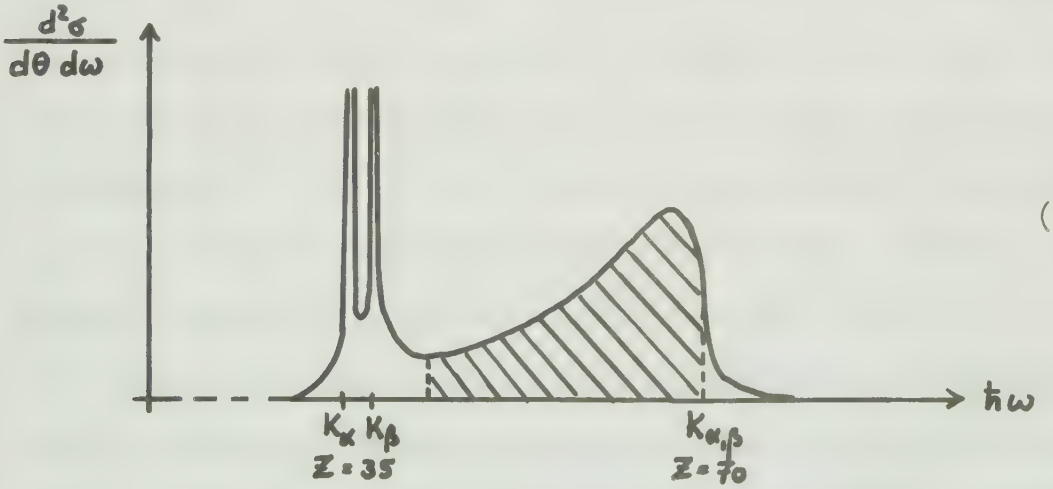
Erste Abschätzungen zeigen, daß (etwa im Br+Br-System) die Übergangszeiten zwischen den $2p_{3/2}\sigma$ - und $1s\sigma$ -Niveaus von der gleichen Größenordnung sind, wie im $_{70}$Yb-Atom. Geht man von einer Geschwindigkeit v = c/50 aus, wie sie in einer 60 MeV Br-Br-Kollision vorliegt, so entspricht einer typischen Übergangszeit $\tau = 10^{-17}$sec der vom Ion zurückgelegte Weg

$$s = v\tau = 5 \cdot 10^4 \text{ fm} \qquad (6.3.2)$$

Ein Blick auf Figur 1 zeigt, daß die Strecke, auf der man mit Übergangsenergien der K_α-Strahlung rechnen kann, die stark von der Energie der K_α-Strahlung der Einzel-

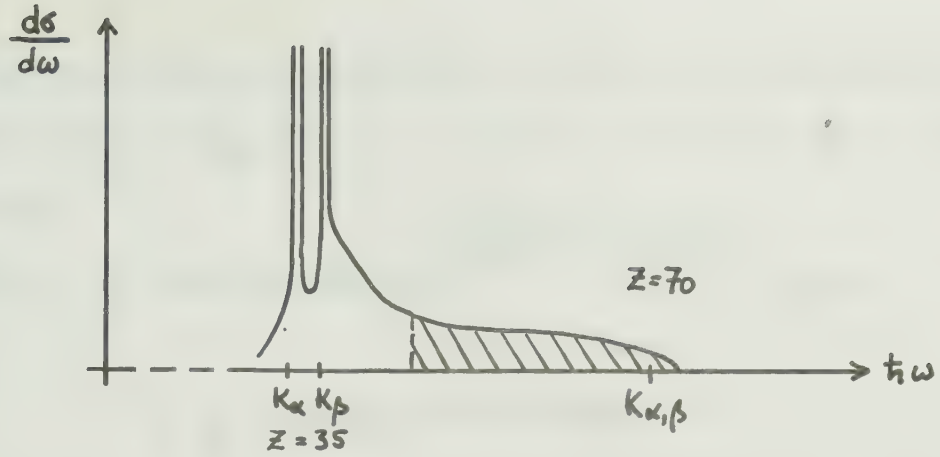
atome abweicht, von der Größenordnung $5 \cdot 10^3$ fm ist. Aus dieser Abschätzung ergibt sich, daß einige Prozent der in einem Stoßvorgang vorhandenen K-Löcher zu Molekülstrahlung führen, deren Wellenlänge kleiner ist als die der K_α-Strahlung der einzelnen Atome. Die obere Grenze der Frequenzen dieser Strahlung ist durch die K_α- bzw. K_β-Linien des Compoundatoms gegeben.

Um die Frequenzverteilung, d.h. die genaue Linienform dieser Molekularstrahlung zu erhalten, muß man (in semiklassischer Näherung) an jedem Ort R(t) die Übergangswahrscheinlichkeit bestimmen und dann über die ganze Bahn des Projektils integrieren. Für eine fest vorgegebene Bahn R(t) erhält man so die Linienform, die einem Experiment entspricht, in dem die γ-Quanten in Koinzidenz mit einem bestimmten Ionen-Streuwinkel gemessen werden. Schematisch sollte das Spektrum etwa so aussehen :



(6.3.3)

Summiert man noch über alle möglichen Bahnen R(t), so erhält man den totalen Querschnitt, der einem Experiment entspricht, in dem nur das γ-Spektrum vermessen wird, unabhängig vom Streuwinkel der Ionen :



(6.3.4)

Die schraffierte Fläche gibt jeweils den Bereich der Molekülstrahlung an.

Bei der genauen Behandlung des Problems ist darauf zu achten, daß außer den spontanen Strahlungs-Übergängen zwischen molekularen Niveaus auch induzierte, strahlungslose Übergänge auf Grund der Zeitabhängigkeit stattfinden.

Die Zustände besitzen deshalb eine gewisse Breite, die in das Spektrum hineinzufalten ist*). Hinzu kommen sogar induzierte Strahlungsübergänge im rotierenden System nach Gl. (1.3.18). (Genau genommen, erhielte man bei streng quantenmechanischer Behandlung auch der Ionenbewegung Interferenzeffekte zwischen verschiedenen Partialwellen[78]. Die Größe des Sommerfeldschen Parameters η (1.3.1) stellt jedoch sicher, daß dieser Effekt in Stößen schwerer Teilchen vernachlässigbar klein ist.)

Dehnt man den in Kap. 1.4. skizzierten Formalismus auf die spontane Emission von γ-Quanten aus, so wird man auf ein System gekoppelter Gleichungen geführt, in denen außer den Besetzungs-Wahrscheinlichkeiten a_n der adiaba-

*) Dies ist genau die strenge Beschreibung des üblicherweise mit dem Wort Unschärferelation umschriebenen Prinzips, daß das Spektrum infolge der endlichen Stoßzeit eine zusätzliche Energieunschärfe besitzen muß.

tischen Elektronenzustände noch die Emissionswahrscheinlichkeiten $c_{n\vec{k}\epsilon}$ in die einzelnen Photonenkanäle auftreten[9]:

$$\dot{a}_n = -\sum_m \langle n(R)|H_I|m(R)\rangle\, e^{\frac{i}{\hbar}\int^t (E_n(t')-E_m(t'))\,dt'} a_m(t) -$$

$$-\frac{i}{\hbar}\sum_m \langle n(R)|H_{rad}(\vec{k},\epsilon)|m(R)\rangle \cdot$$

$$\cdot\, e^{\frac{i}{\hbar}\int^t (E_n(t')-E_m(t')-\hbar\omega_k)\,dt'} c_{m\vec{k}\epsilon}(t)\,; \qquad (6.3.5)$$

$$\dot{c}_{n\vec{k}\epsilon} = -\frac{i}{\hbar}\sum_m \langle n(R)|H_{rad}|m(R)\rangle \cdot$$

$$\cdot\, e^{\frac{i}{\hbar}\int^t (E_n(t')-E_m(t')+\hbar\omega_k)\,dt'} a_m(t) -$$

$$-\sum_m \langle n(R)|H_I|m(R)\rangle \cdot$$

$$\cdot\, e^{\frac{i}{\hbar}\int^t (E_n(t')-E_m(t'))\,dt'} c_{m\vec{k}\epsilon}(t)\,. \qquad (6.3.6)$$

Dabei ist

$$H_I = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} H_{rot}(t) \qquad (6.3.7)$$

die zeitveränderliche Wechselwirkung, die in Kap. 1.5. diskutiert wurde, während

$$H_{rad} = :\vec{j}\cdot\vec{A}: \qquad (6.3.8)$$

definiert ist. Für die explizite Darstellung von H_{rad} in Form von Erzeugern und Vernichtern ebener Photonenwellen sei auf Lehrbücher der Quantenelektrodynamik[94] verwiesen.

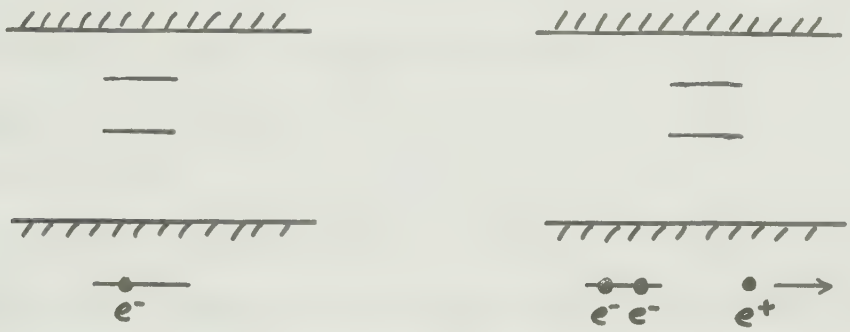
Eine Reihe von experimentellen Ergebnissen über die Molekülstrahlung liegt bereits vor. Mokler, Stein und Armbruster[79] (GSI,Darmstadt) berichten vom Nachweis der molekularen M-Strahlung im System I+Au; Saris et al.[80]

(chalk River) haben beim Beschuß verschiedener Targets mit Ar-Ionen molekulare L- und möglicherweise K-Strahlung nachgewiesen. Molekulare K-Strahlung in schweren Systemen wurden von Meyerhof et al.[82] (Stanford) für Br-Br, Kaun und Mitarbeitern[81] (Dubna) für Ge-Ge und schließlich Burch und Vandenbosch[74] (Seattle) für Cl-Pb gemessen.

Wegen der bisher recht geringen Ausbeute wurden alle diese Experimente ohne Koinzidenz mit dem gestreuten Ion ausgeführt. Eine regelrechte Spektroskopie überschwerer molekularer Systeme ist jedoch nur mit Spektren der Form (6.3.3) möglich, die Koinzidenzmessungen voraussetzen. Ihre theoretische wie experimentelle Untersuchung ist deshalb eine vordringliche Aufgabe.

6.4. Auto-Ionisation von Positronen

Erreicht die Bindungsenergie eines Elektrons in einem quantenmechanischen System die Größe von $2M_e c^2$, so wird das alte, ungeladene Vakuum instabil[83-88,92,93]. Die Bindungsenergie reicht dann aus, um spontan ein Elektron-Positron-Paar zu erzeugen. Diese Erzeugung ist energielos möglich, wenn das Elektron den so tief gebundenen Zustand besetzen kann,und das Positron mit dieser Energie fortläuft :



(6.4.1)

Der fermionische Charakter des Elektrons bedingt, daß dieser Prozeß nur dann ablaufen kann und auch abläuft, wenn das gebundene Niveau nicht vollständig besetzt ist.

Es entsteht so aus dem alten stabilen Vakuum mit unbesetzten gebundenen Zuständen ein neuer stabiler Grundzustand mit einem doppelt besetzten Niveau. Nach der Definition des Vakuums als stabiler Grundzustand eines beliebigen quantenmechanischen Systems ist das neue Vakuum geladen mit der Ladung $2e^-$.

Die Konfigurations-Wechselwirkung des gebundenen Zustands mit dem negativ energetischen Kontinuum bewirkt, daß dieser Zustand energetisch verschwimmt, und folglich nicht Positronen einer scharfen Energie freigesetzt werden, sondern mit einer Energieverteilung der Breite Γ.

Für Atome ist in guter Näherung :

$$\Gamma = 40 \text{ eV} \cdot (Z-172)^2 \qquad (6.4.2)$$

Da für Atome das Eintauchen erst bei $Z_{cr} = 172$ geschieht, ist das Experiment augenblicklich nicht so möglich[87,88].

Es ist aber möglich, während eines Schwerionenstoßes mit $Z_1+Z_2 > 172$ kurzzeitig das Eintauchen des $1s\sigma$ - Zustandes zu erreichen (siehe Kap. 4.6.). In diesem Fall muß man beachten, daß die Energie der emittierten Positronen vom Abstand der Kerne und damit von der Zeit abhängt, und dies mit der Ionisationsbreite falten[89,90]. Das Ergebnis einer solchen Rechnung ist in Fig. 13 dargestellt. Man erhält so totale Querschnitte von 10^{-28} bis 10^{-29} cm^2.

Das Bild ändert sich quantitativ sehr, wenn man die Bewegung der Kerne in Rechnung stellt und berücksichtigt, daß dem veränderlichen elektrischen Feld Energie entnommen werden kann, um die Positronen ins Kontinuum zu befördern. Dabei wird nicht nur das Spektrum ausgeschmiert und verliert seinen scharfen peak, sondern gleichzeitig wird die Zahl der verfügbaren Positronen-Endzustände beträchtlich erhöht. Diese induzierte Auto-Ionisation vergrößert daher den Wirkungsquerschnitt des Prozesses, so daß man etwa in einer U-U-Kollision an der Coulomb-Barriere mit einigen barn totaler Ausbeute rechnen kann[91].

Die größte Unsicherheit in der Bestimmung des Wirkungsquerschnitts für die Positronenerzeugung liegt in unserer Unkenntnis der Ionisationsrate für das $1s\sigma$ - Niveau in überkritischen Schwerionen-Stößen. Experimentelle Daten liegen nicht vor, so daß theoretische Voraus-

sagen mit der in Kap. 6.2. skizzierten Methode der gekoppelten Kanal-Rechnung erforderlich sind. Gleichzeitig ist es natürlich wichtig, experimentell zu immer schwereren Systemen vorzudringen, um die Zuverlässigkeit der Rechnungen abzusichern und eine Basis für Extrapolationen zu gewinnen.

6.5. Das Molekül-Potential und Abweichungen im Streuquerschnitt

Streut man zwei nackte Kerne mit nicht-relativistischen Energien aneinander, so ist die Winkelverteilung der gestreuten Kerne gegeben durch die Rutherfordsche Formel[96]:

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2\mu v^2 \sin^2\frac{\vartheta}{2}}\right]^2 \quad . \tag{6.5.1}$$

Dieses Ergebnis ist exakt, es gilt sowohl in Bornscher als auch in klassischer Näherung.

Weicht das streuende Potential vom reinen Coulombpotential ab, so muß man sich im allgemeinen für eine geeignete Näherungsmethode entscheiden. Ein Teilchen der Masse m werde mit der Anfangsgeschwindigkeit v an einem Potential V der Ausdehnung R gestreut. Dann ist der klassische Grenzfall erfüllt, falls[97]:

$$m v R \gg \hbar \tag{6.5.2}$$

und

$$VR \gg \hbar v \quad . \tag{6.5.3}$$

Untersuchen wir die Gültigkeit dieser Bedingungen für ein Potential der Größenordnung $V = (Ze)^2/R$ und streuende Teilchen der Masse $m = Am_{nucl}$ mit der Geschwindigkeit $v \leq c/10$. Dann gilt (6.5.2) für

$$R \gg \frac{\hbar}{mv} = \frac{\hbar c}{Am_{nucl}c^2} \cdot \frac{c}{v} \geq \frac{2}{A}\ fm \quad . \tag{6.5.4}$$

Bedingung (6.5.3) ist erfüllt, falls

$$\frac{VR}{\hbar v} = \frac{Z^2 e^2}{\hbar c} \cdot \frac{c}{v} \geq Z^2 \alpha \cdot 10 \gg 1 \quad . \tag{6.5.5}$$

Damit ist klar, daß für alle Streuvorgänge unterhalb der

Coulomb-Barriere mit Kernen, für die $Z > 10$ ist, die klassische Näherung anwendbar ist.

In dieser aber ist der differentielle Streuquerschnitt durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{L(\theta)\frac{\partial L}{\partial \theta}}{m^2 v^2 \sin\theta} \qquad (6.5.6)$$

gegeben, wobei zwischen dem Relativ-Drehimpuls L und dem Streuwinkel θ der Zusammenhang

$$\frac{\theta - \pi}{2} = \int_{R_0}^{\infty} \frac{L\,dR}{R^2\sqrt{2m(E - V(R)) - L^2/R^2}} \qquad (6.5.7)$$

besteht. R_0 ist die Nullstelle der Wurzel, d.h. der klassische Umkehrpunkt des gestreuten Teilchens[98].

Wir müssen uns nun Gedanken machen, welches das Potential V(R) ist, das unser streuendes Ion sieht. Wir müssen dazu die gesamte im streuenden System vorhandene Energie in geeigneter Weise in einen kinetischen und einen potentiellen Teil aufspalten. Da das Verhältnis der Masse der Elektronenhülle zur Kernmasse etwa

$$\frac{\zeta m_e}{A m_{nucl}} \leq 6 \cdot 10^{-4}$$

ist, das Verhältnis der Ladungen aber $\zeta e/Ze \approx 1$, wird die kinetische Energie der Elektronen keine Rolle spielen, wohl aber ihre potentielle Energie.

Die potentielle Energie des Systems ist daher :

$$V(R) = \sum_{i=1}^{\zeta} E_{e_i}(R) + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \qquad (6.5.8)$$

wo ζ die Anzahl der vorhandenen Elektronen ist und angenommen wurde, daß die Kerne nicht überlappen. Es ist sinnvoll, das Molekülpotential so zu renormieren, daß es bei völlig getrennten Atomen verschwindet :

$$V_{mol}(R) = V(R) - V(R=\infty) =$$

$$= \sum_{i=1}^{\zeta} \left(E_{e_i}(R) - E_{e_i}(\infty) \right) + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \,. \qquad (6.5.9)$$

In den Elektronen-Energien muß natürlich die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt werden. Dies ist gewährleistet, wenn man die Eigenwerte der Hartree-Fock-Gleichungen (5.1.10) einsetzt. Verwendet man die Energien aus der Ein-Elektronen-Dirac-Gleichung, so weicht $V_{mol}(R)$ für sehr große R, wenn die beiden Atome schon (oder noch) ziemlich getrennt sind, stark vom tatsächlichen Potentialverlauf ab. Für sehr große R ist nämlich nach Kap. 4.2. :

$$E_{e_i}(R) - E_{e_i}(\infty) \approx - \frac{Z_{1,2} e^2}{R} \,,$$

je nachdem, welchem Atom (Ion) das Elektron angehört. Bezeichnet Z_1 das Targetatom und Z_2 das Projektilion, so folgt für $R \longrightarrow \infty$:

$$V_{mol}(R) \longrightarrow - \frac{Z_1 (\zeta - Z_1) e^2}{R} \qquad (6.5.10)$$

während man $V_{mol} \sim R^{-2}$ in diesem Bereich erwartet, wenn das Target nicht ionisiert ist.

Für das System Br+Br ist das Potential (6.5.9) zusammen mit dem Potentialverlauf, den man durch reine Coulomb-Abstoßung der Kerne erwarten würde, in Fig. 14 aufgezeichnet. Es ist nur für nicht allzu große Abstände realistisch, deutet aber darauf hin, daß die Winkelverteilung der gestreuten Ionen von der durch Formel (6.5.1) gegebenen abweichen sollte. Sollten präzise Messungen der Abweichung vom Rutherfordschen Streuquerschnitt möglich sein, so wäre dies ein unabhängiger Beweis für die Ausbildung adiabatischer Molekülzustände

auch der inneren Elektronen[100].

Für sehr schwere Systeme, wie etwa Pb+Pb oder U+U oder die anderen in Kap. 4.6. diskutierten Kombinationen kann die gesamte Zunahme der elektronischen Bindungsenergie mehrere MeV erreichen (siehe Fig. 15). Da der Gewinn an Bindungsenergie auch auf den innersten 15-20 fm beträchtlich ist, könnte er in einigen Fällen zu einer Modifikation des Kern-Kern-Potentials führen, die ausreicht, um Compoundkern-Zustände zu stabilisieren. Dies wird aber nur möglich, wenn bereits das Kern-Kern-Potential schwach bindende Eigenschaften hat. Modellrechnungen für verschiedene Spalt-Modelle und -Parameter werden zur Zeit von T. Morović unternommen.[101] Wegen der großen Unsicherheit der verwendeten Extrapolationen ist eine schlüssige Entscheidung, ob wirklich metastabile Compoundkerne im Bereich Z = 184 existieren, noch nicht möglich.

7. ANHANG

7.1. Numerische Berechnung der radialen Matrixelemente

In Kap. 3.5. ist gezeigt worden, daß alle Matrixelemente des Zweizentren-Dirac-Hamiltonoperators (3.4.9) mit den Basisfunktionen (3.4.1) mit Hilfe von Rekursionsbeziehungen zwischen den auftretenden orthogonalen Polynomen analytisch ausgewertet werden können.

In Gl. (3.4.1) war als "radiale" Variable (3.4.2)

$$x = \frac{\xi - 1}{a}$$

eingeführt worden, wobei a für alle Basisfunktionen den gleichen Wert haben sollte. zwecks einer besseren Konvergenz des Diagonalisationsverfahrens (mit einer kleinen Anzahl von Basisfunktionen) ist es aber wünschenswert, den Parameter a für die einzelnen Basiszustände verschieden wählen zu können. Man erhält dann neue Variable

$$\xi = a_i x_i + 1 \quad . \tag{7.1.1}$$

Die Berechnung der Matrixelemente, die ξ enthalten und verschiedene Basisfunktionen betreffen, ist dann nicht mehr in der im Kap. 3.5. beschriebenen Weise möglich. Es gibt jedoch Integrationsformeln der Form

$$\int_0^\infty x^m e^{-x} f(x)\, dx = \sum_{i=1}^{n} w_i f(x_i) + R_n \, , \tag{7.1.2}$$

die hier weiterhelfen[102]. Dabei sind die x_i die n Nullstellen des Polynoms $L_n^m(x)$ und die w_i durch

$$w_i = \frac{n!\,\Gamma(n+m+1)}{\frac{d}{dx}\left(L_n^m(x)\right)\Big|_{x=x_i} L_{n-1}^m(x_i)} \tag{7.1.3}$$

gegeben[103]. Der entscheidende Punkt aber ist, daß das

Restglied nur von der (2n)-ten Ableitung der Funktion f(x) abhängt :

$$R_n \sim f^{(2n)}(\zeta) \quad , 0 \leq \zeta < \infty \; . \qquad (7.1.4)$$

Ist nun f(x) ein Polynom N-ten Grades, so muß man bloß $2n > N$ wählen, damit $f^{(2n)}(x) = 0$ überall ist.

Für unsere Matrixelemente trifft dies zu: es ist dabei f(x) ein Produkt aus zwei Laguerre-Polynomen, einer Potenz von x und - möglicherweise - dem Differentialoperator $\frac{\partial}{\partial x}$. Mit Hilfe der Rekursionsformeln (3.5.7) und (3.5.8) läßt sich dieser beseitigen, und man hat :

$$f(x) = L_{n'}^{m'}(\alpha_1 x)\, L_n^m(\alpha_2 x) \sum_{i=0}^{k} a_i x^i \; , \qquad (7.1.5)$$

Die (n'+n+k+1)-te Ableitung von f(x) verschwindet identisch. Damit ist $R_N = 0$ in (7.1.2), die Integrationsformel ist also auch ohne Restglied exakt.

LITERATUR-VERZEICHNUS

1. W.Heitler, F.London, Z.Physik 44,455(1927).
2. E.Teller, Z.Physik 61,458(1930).
3. E.A. Hylleraas, Z.Physik 71,739(1931).
4. G.Jaffé, Z.Physik 87,535(1934).
5. K.Helfrich, H.Hartmann, Theor.chim.Acta 10,406(1968), 16,263(1970) und ebenda 21,44(1971).
6. F.Larkins, J.Phys. B5,571(1972).
7. S.K.Luke et al., J.Chem.Phys. 50,1644(1969).
8. L.Pryce, Proc.Roy.Soc. A195,62(1949).
9. K.Smith, B.Müller, W.Greiner, preprint, Frankfurt am Main (1973).
10. J.Y.Park, W.Scheid, W.Greiner, Phys.Rev. C6,1565(1972).
11. J.Eisenberg, W.Greiner, Nuclear Theory, Vol.2,S.214, Amsterdam (1970).
12. B.Müller, J.Rafelski, W.Greiner, Z.Physik 257,62 und 183(1972).
13. T.Watanabe, M.Koike, F.Minami, J.Phys.Soc.Japan 34,781(1973).
14. J.D.Bjorken, S.D.Drell, Relativistic Quantum Mechanics, S.28ff., New York (1964).
15. R.Adler, M.Bazin, M.Schiffer, Introduction to General Relativity, S.111ff., New York (1965)
16. M.Born, V.Fock, Z.Physik 51,165(1928)
    P.Güttinger, Z.Physik 73,169(1931)
    siehe auch die Darstellung in L.I.Schiff, Quantum Mechanics, S.213ff., New York (1955).
17. H.A.Erikson, E.L.Hill, Phys.Rev. 75,29(1949)
    H.M.Kiefer, D.M.Fradkin, J.Math.Phys. 9,627(1968)
    C.A.Coulson, A.Joseph, Proc.Phys.Soc. 90,887(1967)
    K.Helfrich, Theor.chim.Acta 24,271(1972).
18. K.Rottmann, Mathematische Formelsammlung, Mannheim (1960).

19. C.A.Coulson, P.D.Robinson, Proc.Phys.Soc. 71,815(1958).

20. J.Meixner, F.W.Schäfke, Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen, Berlin (1954)
siehe auch Ref. 21, §21.

21. M.Abramowitz, I.Stegun, Handbook of Mathematical Functions, New York (1965).

22. K.Helfrich, H.Hartmann, Theor.chim.Acta 3,21(1965).

23. R.B.McQuistan, Skalare und Vektorfelder, Mannheim (1960).

24. M.E.Rose, Relativistic Electron Theory, New York (1961).

25. R.Courant, D.Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, Kap.VII, Berlin (1968).

26. B.Müller,J.Rafelski, W.Greiner, Il Nuovo Cimento, wird veröffentlicht (1973).

27. A.S.Davydov, Quantenmechanik, S.15ff., Berlin (1967).

28. I.N.Sneddon, Spezielle Funktionen der mathematischen Physik, Mannheim (1963).

29. Gradstein, Ryshik, Tables of Integrals, Series and Products, London-New York (1965).

30. I.Pomeranchuk, J.Smorodinsky, J.Phys.USSR 9,97(1945).

31. W.Pieper, W.Greiner, Z.Physik 218,327(1969).

32. P.H.Mokler, H.J.Stein, P.Armbruster, Contributions to the Atlanta Conference on Atomic Spectroscopy, Atlanta (1972).

33. H.-J.Scheefer, Das Studium des Mehrzentrenproblems in der Kernspaltung, Diplomarbeit, Frankfurt am Main (1972).

34. J.Rafelski, Dissertation, Frankfurt am Main (1973).

35. J.Rafelski, B.Müller, W.Greiner, The charged Vacuum in Over-critical Fields, wird veröffentlicht in Nucl.Phys. (1973).

36. J.Rafelski, B.Müller, G.Soff, W.Greiner, Critical Discussion of the Vacuum Polarization Measurements with Muonic Atoms, preprint, Frankfurt am Main (1973).

37. P.-G.Reinhard, W.Greiner, A.Arenhövel, Nucl.Phys. A166,173(1971).

38. S.S.Schweber, AnIntroduction to Relativistic Quantum Field Theory, New York (1961).

39. L.H.Thomas, Proc.Cam.Phil.Soc. 23,542(1926).

40. E.R.Fermi, Atti Accad.naz.Lincei 6,602(1927).

41. P.Gombás, Statistische Behandlung des Atoms, in: Flügge, Handbuch der Physik, Bd.XXXVI, S.109ff., Berlin (1956).

42. M.Rudkjøbling, Kgl.Danske Videnskab.Selskab, Math.-fys. Medd. 27,Nr.5(1952).

43. J.J.Gilvarry, Phys.Rev. 95,71(1954).

44. M.S.Vallarta, N.Rosen, Phys.Rev. 41,708(1932).

45. H.Jensen, Z.Physik 82,794(1933).

46. J.v.Neumann, E.Wigner, Phys.Z. 30,467(1929).

47. S.S.Gershtein, V.D.Krivchenkov, JETPh (USSR) 40,1491 (1961);(Soviet Phys.JETP 13,1044(1961)).

48. L.D.Landau, E.M.Lifshitz, Quantum Mechanics, London-Paris (1958), S.262ff..

49. A.S.Davydov, Quantenmechanik, S.178ff., Berlin (1967).

50. N.F.Mott, Proc.Cambr.Phil.Soc. 27,553(1931).

51. H.Bethe, Annalen der Physik 5.325(1930).

52. W.Henneberg, Z.Physik 86,592(1933).

53. E.Merzbacher, H.W.Lewis, in: Flügge, Handbuch der Physik, Bd.XXXIV, S.166ff., Berlin-Heidelberg-New York (1958).

54. T.Huus, J.H.Bierregaard, B.Elbek, Mat.-fys. Medd. Kgl.Dansk.Vid.Selskab 30,Nr.17(1956).

55. J.Bang, J.M.Hansteen, Mat.-fys.Medd. Kgl.Dansk.Vid. Selskab 31,Nr.13(1959).

56. J.M.Hansteen, O.P.Mosebekk, Nucl.Phys. A201,541(1973).

57. G.Basbas, W.Brandt, R.Laubert, Phys.Rev. A7,983 und 1971(1973).

58. J.D.Garcia, R.J.Fortner, T.M.Kavanagh, Rev.Mod.Phys. 45,111(1973).

59. G.N.Ogurtsov, Rev.Mod.Phys. 44,1(1972).

60. L.Landau, Z.Phys.Sowjet. 2,46(1932).

61. C.Zener, Proc.Roy.Soc. A137,696(1932).

62. E.C.G.Stückelberg, Helv.Phys.Acta 5,369(1932).

63. U.Fano,W.Lichten, Phys.Rev.Lett. 14,627(1965).

64. M.Barat, W.Lichten, Phys.Rev. A6,211(1972).

65. z.B.: J.S.Briggs, J.Macek, J.Phys. B5,579(1972). Ansätze für quantitative Rechnungen finden sich auch in J.Macek, Proc. of the Third International Seminar in Ion-Atom Collisions, Gif-sur-Yvette (Juli 1973).

66. R.D.Piacentini, A.Salin, Proc. of the Third Int. Seminar on Ion-Atom Collisions, Gif-s.-Yvette (1973).

67. Die Ausarbeitung eines Computer-Codes zur Lösung dieser Hartree-Fock-Gleichungen ist Thema der Dissertation von J.Waldeck, Inst.f. Theoret.Physik, Frankfurt am Main (1973/4).

68. Ein Computer-Code zur Lösung des Gleichungsystems (1.4.18) wird von K.Smith und P.Riesenfeldt in Frankfurt am Main entwickelt.

69. J.R.Macdonald, L.M.Winters, M.D.Brown, L.D.Ellsworth, T.Chiao, E.W.Pettus, Phys.Rev.Lett. 30,251 (1973).

70. W.Brandt, R.Laubert, Phys.Lett. 43A,53(1973).

71. H.Kubo, F.C.Jundt, K.H.Purser, Phys.Rev.Lett. 31,674(1973).

72. H.W.Schnopper, H.D.Betz, J.P.Delvaille, K.Kalata, A.R.Sohval, K.W.Jones, H.E.Wegner, M.I.T., preprint (1972).

73. W.E.Meyerhof, Atomic and Molecular K X-ray Productions in Heavy Ion Collisions, Proc. of the Third Int. Seminar on Ion-Atom Collisions, Gif-sur-Yvette (Juli 1973).

74. D.Burch, W.B.Ingalls, H.Wieman, R.Vandenbosch, K-shell Ionization of Pb in 30- to 60-MeV Cl Collisions, preprint, Univ. of Washington, Seattle (1973).

75. Siehe Lehrbücher der Quantenmechanik, etwa: L-I-Schiff, Quantum Mechanics, 3.Ed., New York (1968).

76. G.Heiligenthal, Diplomarbeit, Frankfurt am Main (1973).

77. R.Anholt, I.O.Rasmussen, Theoretical X-ray Transition Probabilities for high Z Super-heavy Elements, Lawrence Berkeley Lab., preprint LBL-1947(1973).

78. W.Lichten, Proc. of the Third Int. Seminar on Ion-Atom Collisions, Gif-sur-Yvette (1973).

79. P.H.Mokler, H.J.Stein, P.Armbruster, Phys.Rev.Lett. 29,827(1972).

80. F.W.Saris, W.F.van der Weg, H.Tawara, W.A.Laubert, Phys.Rev.Lett. 28,717(1972).

81. K.H.Kaun, z.Zt. Dubna, private Mitteilung.

82. W.E.Meyerhof, T.K.Saylor, S.M.Lazarus, W.A.Little, B.B.Triplett, Phys.Rev.Lett. 30,1279(1973).

83. W.Pieper, W.Greiner, Z.Physik 218,327(1969).

84. D.Rein, Z.Physik 221,423(1969).

85. V.S.Popov, Yad.Fiz. 12,429(1970); (Sov.Journ.Nucl. Phys. 12,235(1971)).

86. B.Müller, H.Peitz, J.Rafelski, W.Greiner, Phys.Rev. Lett. 28,1235(1972)
B.Müller, J.Rafelski, W.Greiner, Z.Physik 257,62 und 183(1972).

87. G.Soff, B.Müller, J.Rafelski, W.Greiner, Precise Values for Critical Fields in Quantum Electrodynamics, preprint, Frankfurt am Main(1973).

88. A.B.Migdal, A.M.Perelomov, V.S.Popov, Yad.Fiz. 14,874(1971); (Sov.J.Nucl.Phys. 14,488(1972)).
Y.B.Zel'dovich, V.S.Popov, Usp.Fiz.Nauk 105,403(1971); (Sov.Phys.Uspekhi 14,673(1972)).

89. H.Peitz, B.Müller, J.Rafelski, W.Greiner, Lett. al Nuovo Cimento 8,37(1973).

90. V.S.Popov, ZhETP Pis.Red. 18,53(1973); (JETP Lett. 18,29(1973)).

91. H.Peitz, K.Smith, B.Müller, W.Greiner, preprint, Frankfurt am Main (1973).

92. siehe Ref. 35.

93. L.P.Fulcher, A.Klein, Stability of the Vacuum and Quantization of the Electron-Positron Field in Strong External Fields, Phys. Rev. D 8,2455 (1973).

94. z.B.: J.M.Rauch, F.Rohrlich, The Theory of Photons and Electrons, Cambridge (1955).

95. B.Müller J.Rafelski, W.Greiner, Phys.Lett. 47B,5(1973).

96. z.B.: A.S.Davydov, Quantenmechanik, S.384, Berlin (1967).

97. N.F.Mott, H.S.W.Massey, The Theory of Atomic Collisions, 2nd Ed., S.125, Oxford (1949).
E.J.Williams, Rev.Mod.Phys. 17,217(1945).

98. N.F.Mott, H.S.W.Massey, loc.cit. S.120ff..

99. Ein entsprechendes Experiment wird am Lawrence Berkeley Laboratory (Super-HILAC) vorbereitet von F.S.Stephens, R.Diamond, P.Kienle,B.Povh, private Mitteilung.

100. Eine Messung am System I+Au wird in Köln (Tandem) von U.Scharfer und P.Brentano versucht.

101. T.Morović, private Mitteilung.

102. A.H.Stroud, D.Secrest, Gaussian Quadrature Formulas, Englewood Cliffs (1966).
P.Rabinowitz, G.Weiss, Math. Tables Aids Comp. 68,285(1959),
Für m = 0 siehe auch Ref.21, Formel 25.4.45.

103. Ich danke Herrn Dr.K.Smith, Frankfurt am Main, für die Überlassung eines Programms zur Berechnung der Gewichte w_i.

104. L.I.Ponomarev, T.P.Puzynina, J.Theor.Phys.USSR 52,1273(1967); (Sov.Phys.JETP 25,846(1967)).

105. Yu.N.Demkov, ZhETP.USSR 45,195(1963); (Sov.Phys. JETP 18,138(1964)).

106. W. Meyerhof, Stanford Univ., private Mitteilung. Siehe auch: Phys.Rev.Lett. 31,1341(1973).

FIGUREN-BESCHREIBUNGEN

Figur 1 : Die 16 tiefsten σ-Niveaus des Systems Br+Br in doppeltlogarithmischem Maßstab. Niveaus verschiedener Parität dürfen sich kreuzen. Der vermiedene Kreuzungspunkt zwischen $2s\sigma$ und $3d_{3/2}\sigma$ ist in Figur 10 vergrößert dargestellt.

Figur 2 : Die 9 tiefsten σ-Niveaus (durchgezogene Linien) und die 4 tiefsten π-Niveaus (gestrichelt) des Systems Br+Br. Die Kernabstandsskala ist linear gewählt. Die $p_{3/2}\sigma$ - und die $p_{3/2}\pi$-Zustände sind praktisch entartet.

Figur 3 : Die 16 tiefsten Zustände des σ-Typus im System Ho+Ho zu Punktkernen ($Z_1+Z_2 = 134$). Die Niveaus sind diabatisch gezeichnet, d.h. ohne verbotene Kreuzungen.

Figur 4 : Das System Br+Zr mit den 13 tiefsten σ-Niveaus. Man beachte die starke Annäherung der $1s\sigma$ - bzw. $2p_{1/2}\sigma$-Niveaus bei ca. 8000 fm Abstand (pseudo-crossing).

Figur 5 : Die 9 tiefsten σ-Niveaus des Systems I+Sm, das wegen der leichten Coulomb-Anregbarkeit des Samariumkerns von Interesse sein könnte.

Figur 6 : Die 11 tiefsten σ-Niveaus des Systems I+Au. Das $1s\sigma$ - und das $2p_{1/2}\sigma$-Niveau sind bereits weit getrennt. Das $1s\sigma$-Niveau gewinnt ca. 300 keV Bindungsenergie.

Figur 7 : Das System Pb+Cl als extrem asymmetrisches System. Für die drei tiefsten Molekülschalen (neun σ-Niveaus) spielen die Zustände des Cl-Partners keine Rolle. Daher sind hier auch keine Promotions-Mechanismen möglich.

Figur 8 : Die 10 tiefsten σ-Niveaus und die 4 tiefsten π-Niveaus des Systems U+U. Die Zustände sind zu ausgedehnten Kernen gerechnet; das Spektrum ist an der Coulomb-Barriere (ca. 15 fm) abgeschnitten. Man beachte, daß das $1s\sigma$-Niveau bei 34.5 fm das negative Kontinuum (gestrichelte Linie) erreicht. Doppelt-logarithmischer Maßstab.

Figur 9 : Das System U+U in linearem Maßstab. Nur die vier tiefsten (σ-) Niveaus sind eingezeichnet. Die stärkste Zunahme der Bindungsenergie liegt innerhalb von 150 fm. Vgl. Figur 15.

Figur 10 : Das level-crossing der Zustände $2s\sigma$ und $3d_{3/2}\sigma$ in Br+Br bei R = 7450 fm. Die abstoßende Restwechselwirkung beträgt ΔE=165eV, die charakteristische Breite Γ=295fm. Die Abstoßung der Einelektronen-Niveaus ist ein rein relativistischer Effekt.

Figur 11 : Der Mischungswinkel der $2s\sigma$- und $3d_{3/2}\sigma$-Niveaus in Br+Br als Funktion des Zentrenabstands R. Vgl. Figur 10.

Figur 12 : Das Eintauchen der überkritischen Systeme

(1) U+U, (2) U+Cf, (3) Cf+Cf. Bei den Systemen (2) und (3) erhält man zusätzlich zum Eintauchen der $1s\sigma$ -Niveaus einen Eintauchpunkt für den $2p_{1/2}\sigma$-Zustand. Die durchgezogenen Linien gehören zu ausgedehnten Kernen, die gestrichelten wurden zu Punktkernen errechnet.

Figur 13 : Positronen-Spektren der Systeme (1) U+U, (2) U+Cf, (3) Cf+Cf bei Stößen an der Coulomb-Barriere. Nur die spontane Emission ist berücksichtigt worden. Die linke Seite zeigt das Spektrum für rückwärts gestreute Projektile; die rechte Seite das Gesamtspektrum für alle Streuwinkel. L_o ist die Ionisierungsrate des $1s\sigma$ -Niveaus, die im rechten Bildteil zu 1% angenommen wurde.*)

Figur 14 : Das Molekül-Potential im System Br+Br unter Berücksichtigung der Niveaus aus Figur 2. (A) Coulomb-Potential zwischen den Kernen, (B) elektronische Bindungsenergie in den Einzelatomen, (C) elektronische Bindungsenergie im Molekül, (D) Gesamtes molekulares Potential.

Figur 15 : Die elektronische Bindungsenergie des Systems U+U bei kleinen Kernabständen. Die höheren Niveaus (außer $1s\sigma$ und $2p_{1/2}\sigma$) wurden in der Monopol-Approximation berechnet, wobei die

*) Ich danke Herrn H. Peitz dafür, daß er mir diese Figur (13) überlassen hat.

Elektronenabschirmung berücksichtigt worden ist. (a) Die einzelnen Niveaus, (b) die gesamte Zunahme der Bindungsenergie aller Niveaus.

Figur 16 : Die ersten 50 Komponenten der Wellenfunktion $1s\sigma$ im System Br+Br für acht verschiedene Zentrenabstände. Man beachte, daß die Basisfunktionen nicht normiert sind. Tab. (a,b).

Figur 17 : Tabelle (a,b) der ersten 50 Komponenten der Wellenfunktion $2p_{3/2}\sigma$ im System Br+Br. Vgl. Figur 16.

Figur 18 : Tabelle aller 100 Energie-Eigenwerte, die bei der Diagonalisierung der Matrix des Dirac-Hamilton-Operators erhalten werden, für U+U bei 36 fm Kernabstand. Die Energie des $1s\sigma$ - Niveaus beträgt -495 keV. Man beachte die scharfe Trennung in Zustände des positiven Kontinuums und gebundene Zustände einerseits und solche des negativen Kontinuums andererseits.

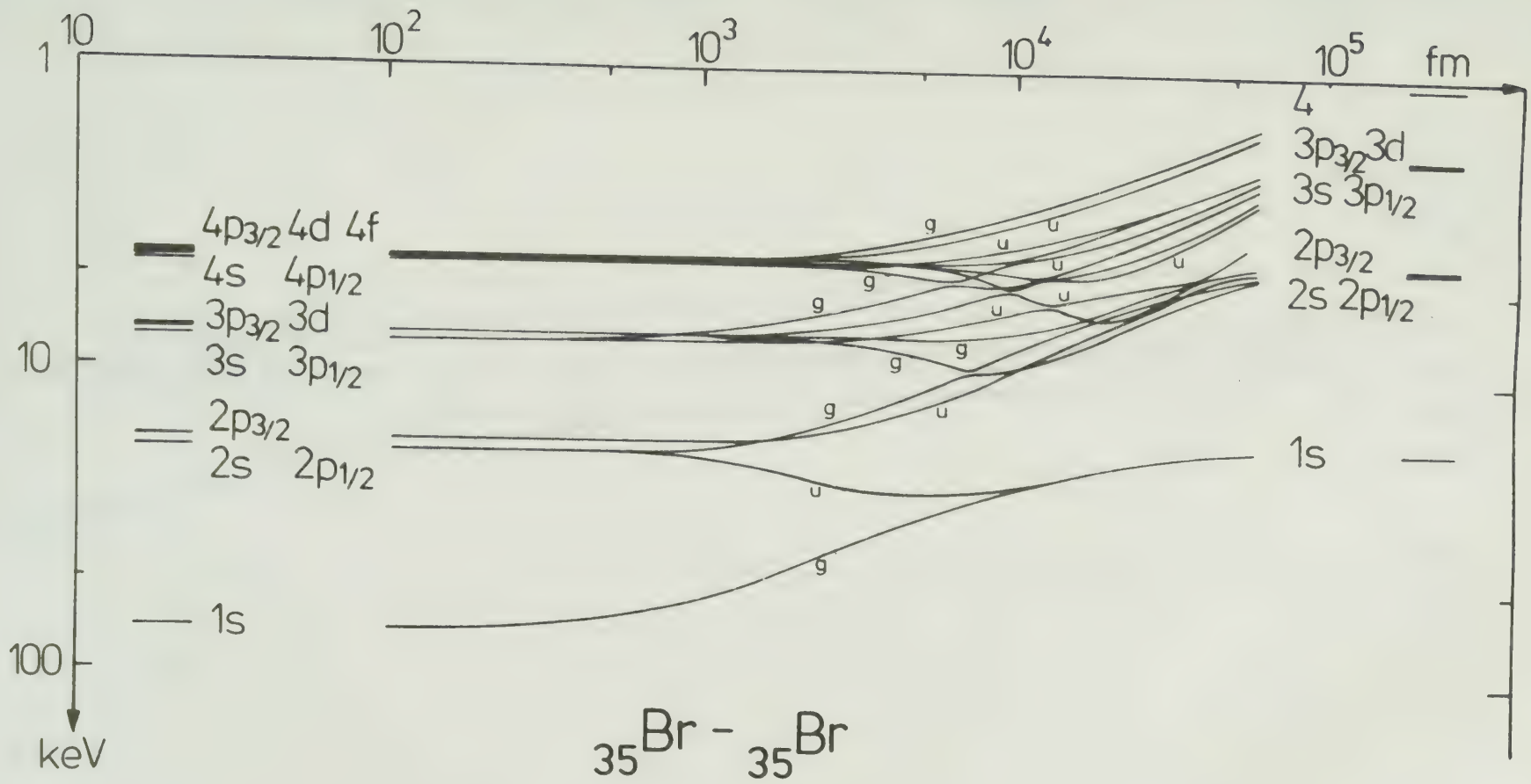

1
10
10^2
10^3
10^4
10^5
fm
10
100
keV
$4p_{3/2}$ 4d 4f
4s $4p_{1/2}$
$3p_{3/2}$ 3d
3s $3p_{1/2}$
$2p_{3/2}$
2s $2p_{1/2}$
1s
4
$3p_{3/2}$ 3d
3s $3p_{1/2}$
$2p_{3/2}$
2s $2p_{1/2}$
1s
g
u
$_{35}Br - _{35}Br$

Fig. 1

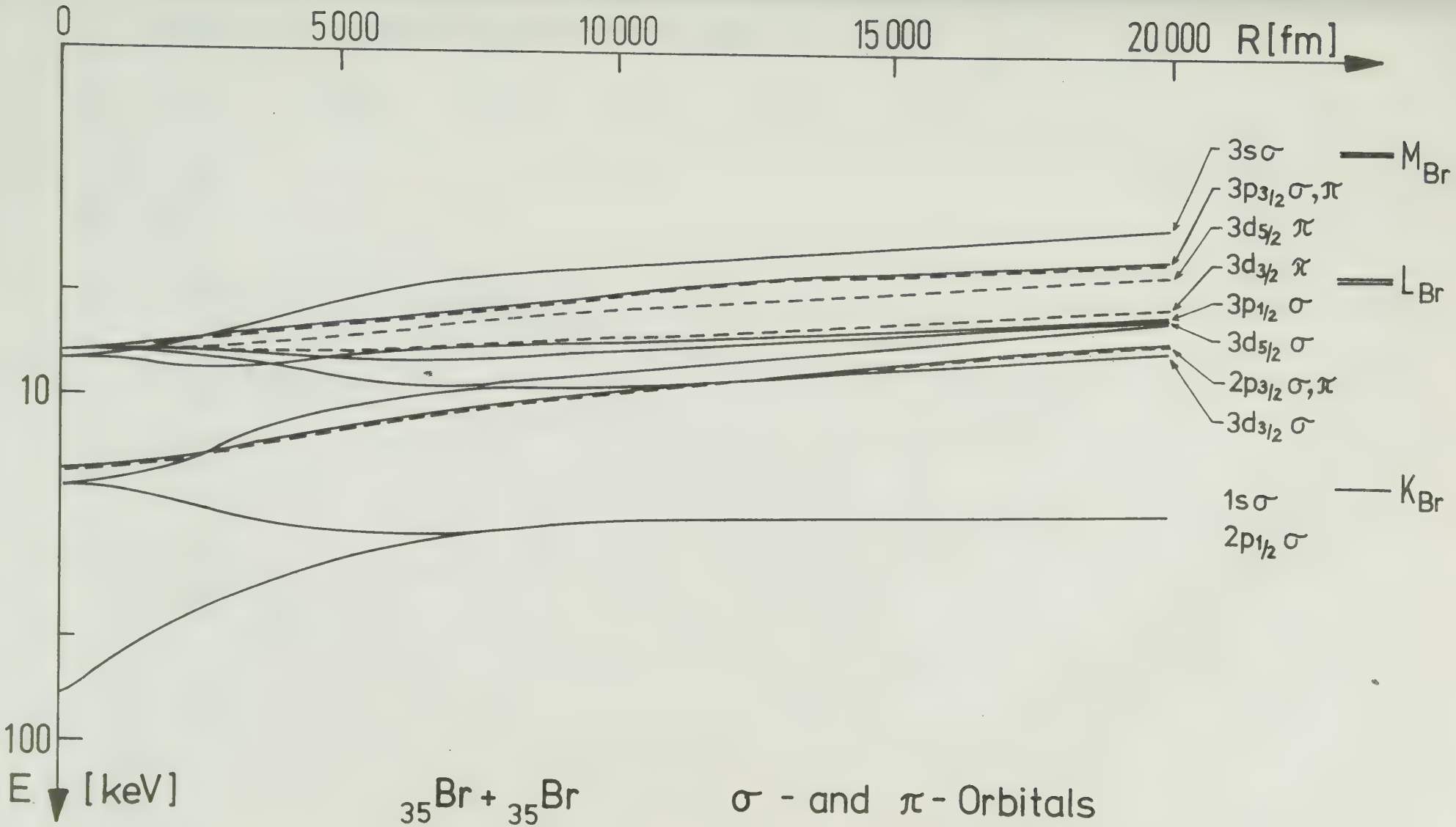

0
5000
10000
15000
20000 R[fm]
10
100
E [keV]
3sσ
3p3/2 σ,π
3d5/2 π
3d3/2 π
3p1/2 σ
3d5/2 σ
2p3/2 σ,π
3d3/2 σ
1sσ
2p1/2 σ
MBr
LBr
KBr
35Br + 35Br
σ - and π - Orbitals

Fig. 2

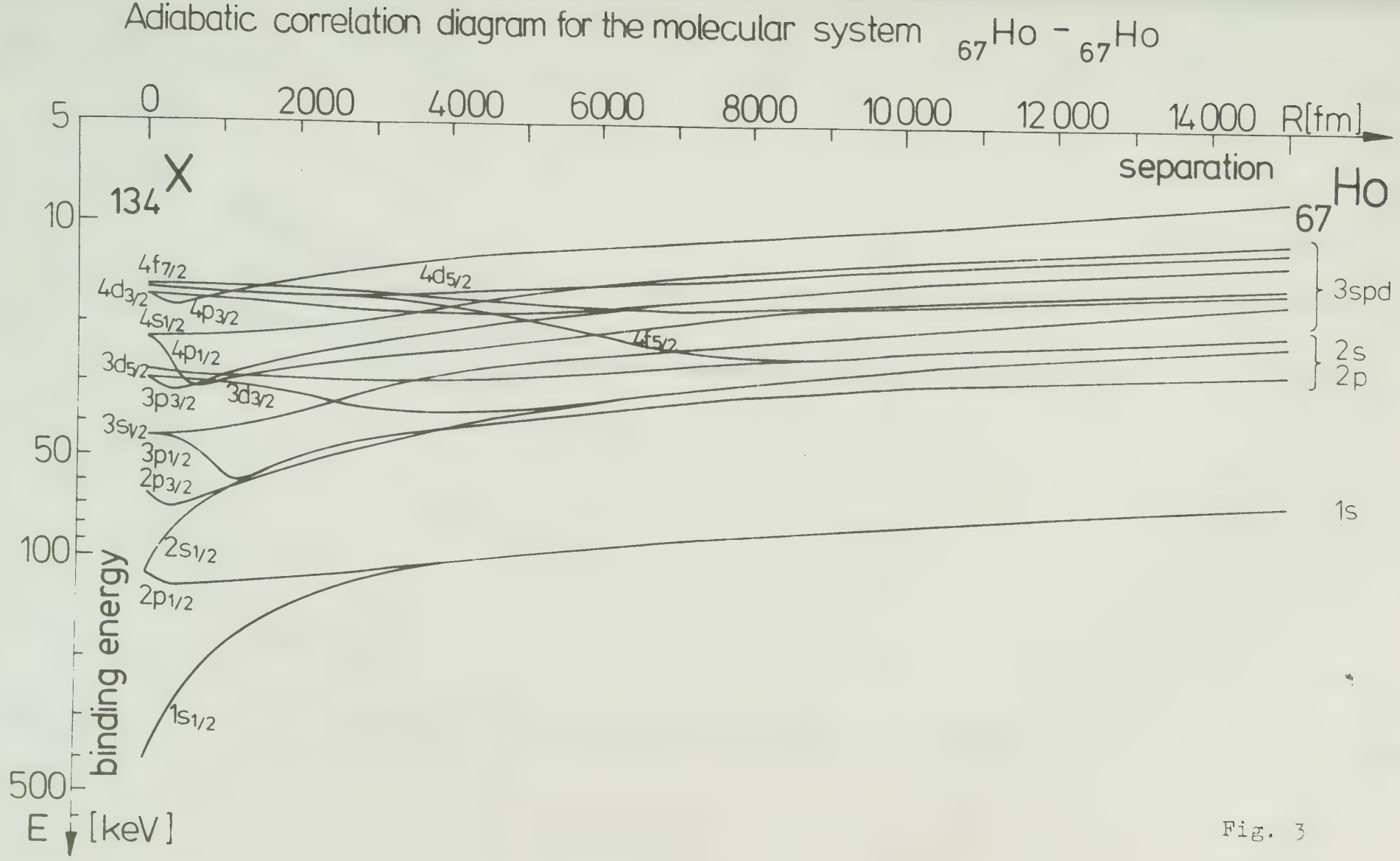
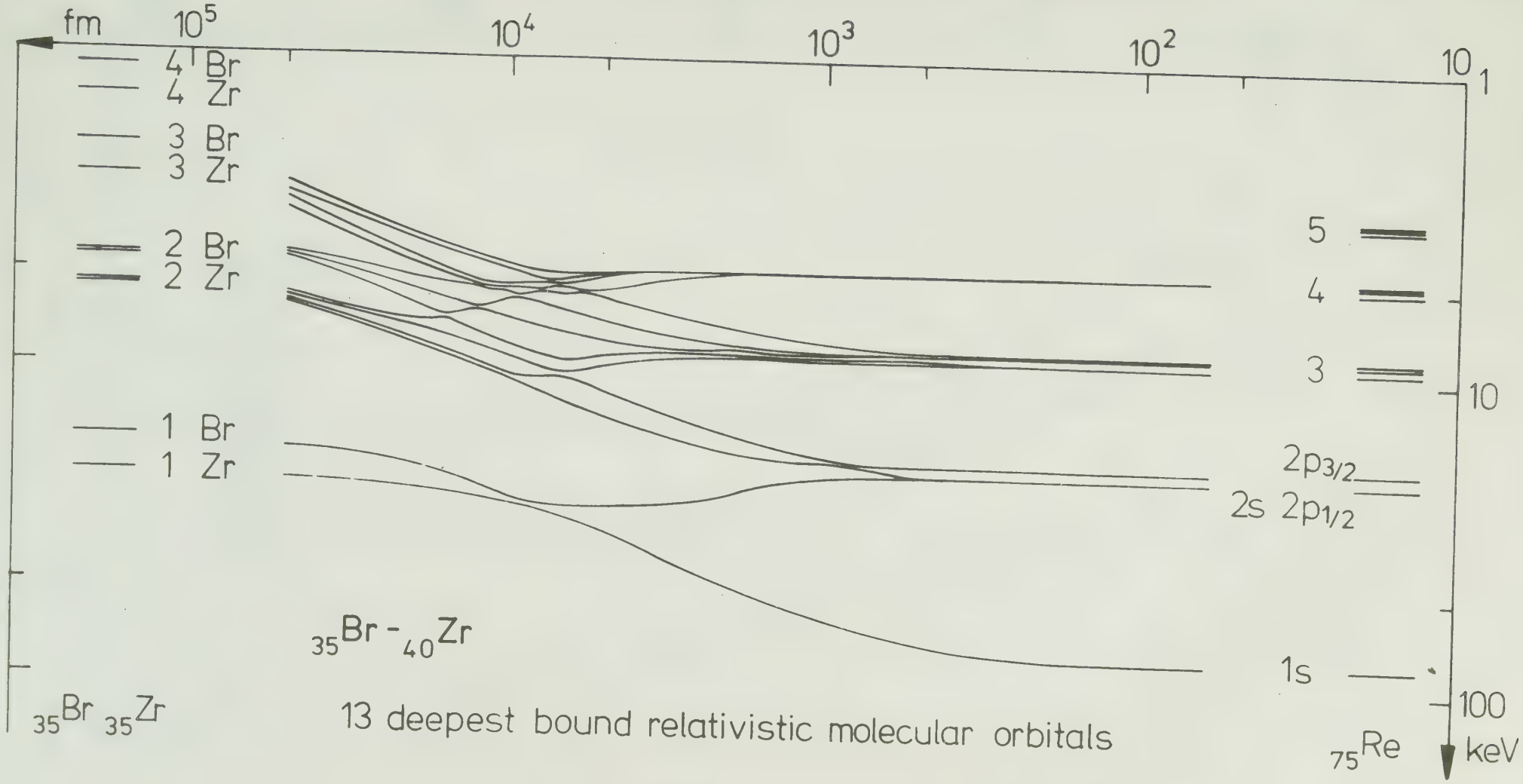

Adiabatic correlation diagram for the molecular system $_{67}Ho - _{67}Ho$
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
14000
R[fm]
separation
5
10
50
100
500
E [keV]
binding energy
134 X
67 Ho
4f7/2
4d3/2
4s1/2
4p3/2
4d5/2
4p1/2
4f5/2
3d5/2
3p3/2
3d3/2
3s1/2
3p1/2
2p3/2
2s1/2
2p1/2
1s1/2
3spd
2s
2p
1s

Fig. 3



13 deepest bound relativistic molecular orbitals

Fig. 4

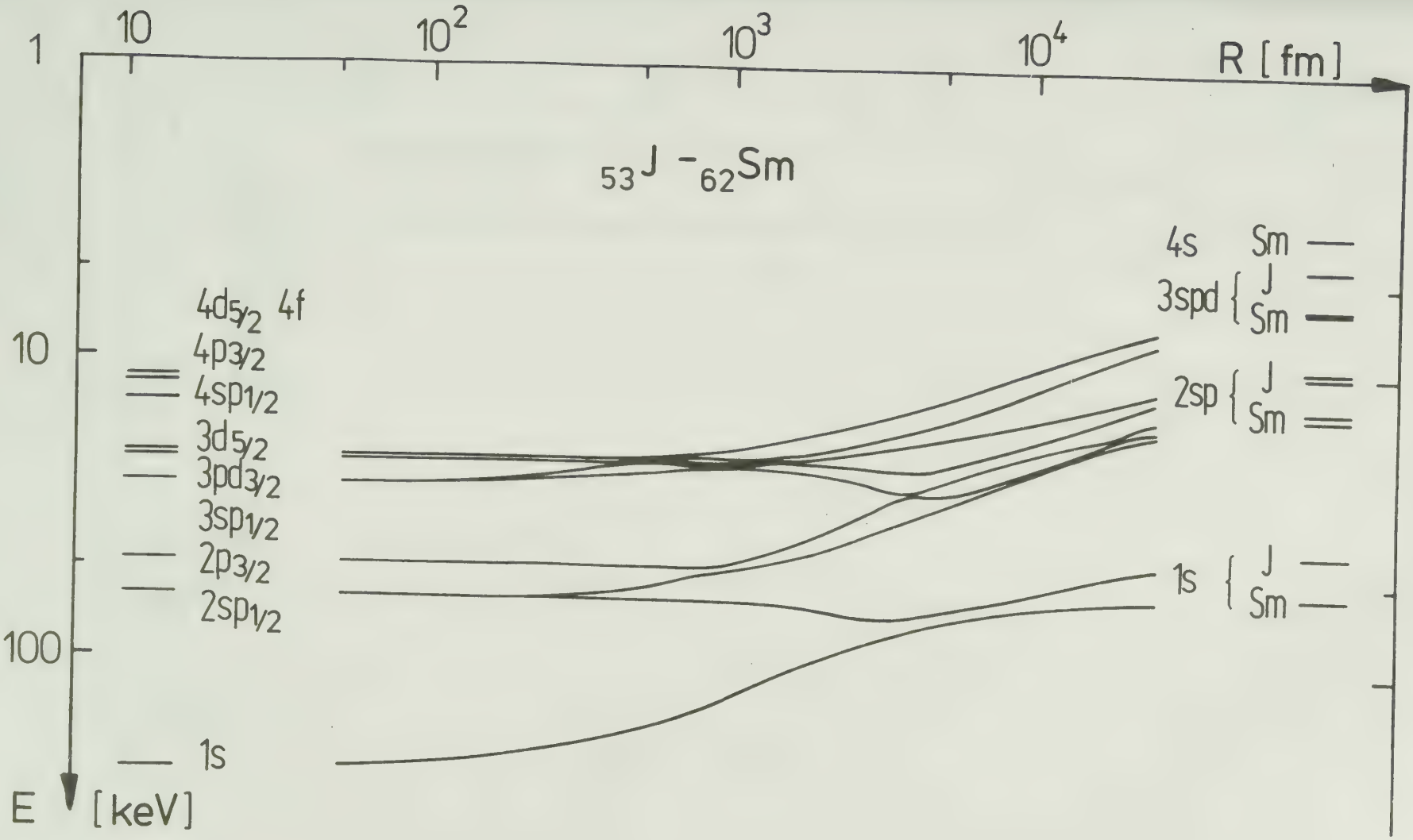

1
10
10^2
10^3
10^4
R [fm]
$_{53}J - _{62}Sm$
10
100
E [keV]
$4d_{5/2}$ 4f
$4p_{3/2}$
$4sp_{1/2}$
$3d_{5/2}$
$3pd_{3/2}$
$3sp_{1/2}$
$2p_{3/2}$
$2sp_{1/2}$
1s
4s Sm
3spd { J Sm
2sp { J Sm
1s { J Sm

Fig. 5

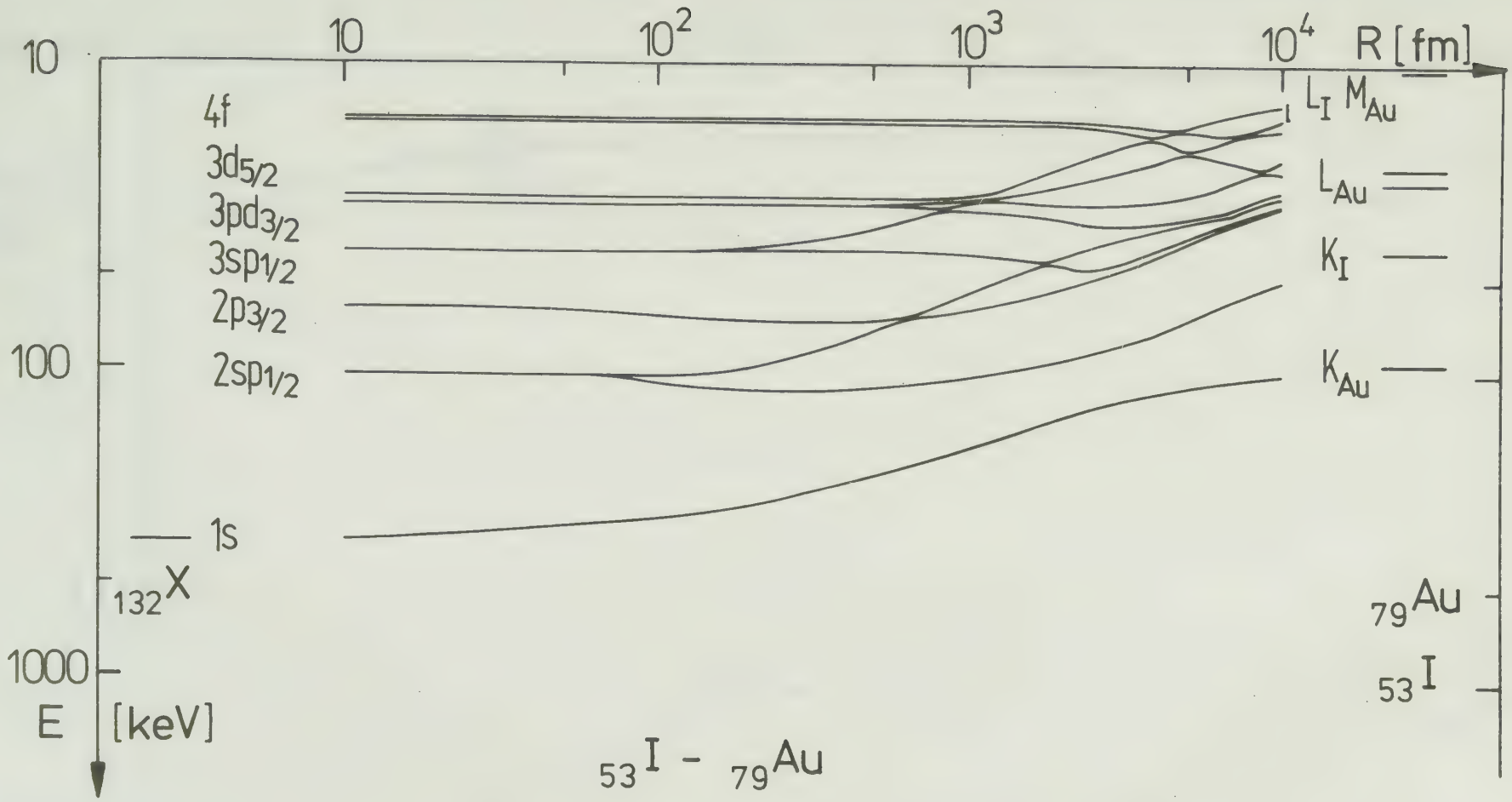

10
10
10^2
10^3
10^4
R [fm]
4f
3d5/2
3pd3/2
3sp1/2
2p3/2
2sp1/2
1s
100
1000
E [keV]
132X
L_I M_Au
L_Au
K_I
K_Au
79Au
53I
53I - 79Au

Fig. 6

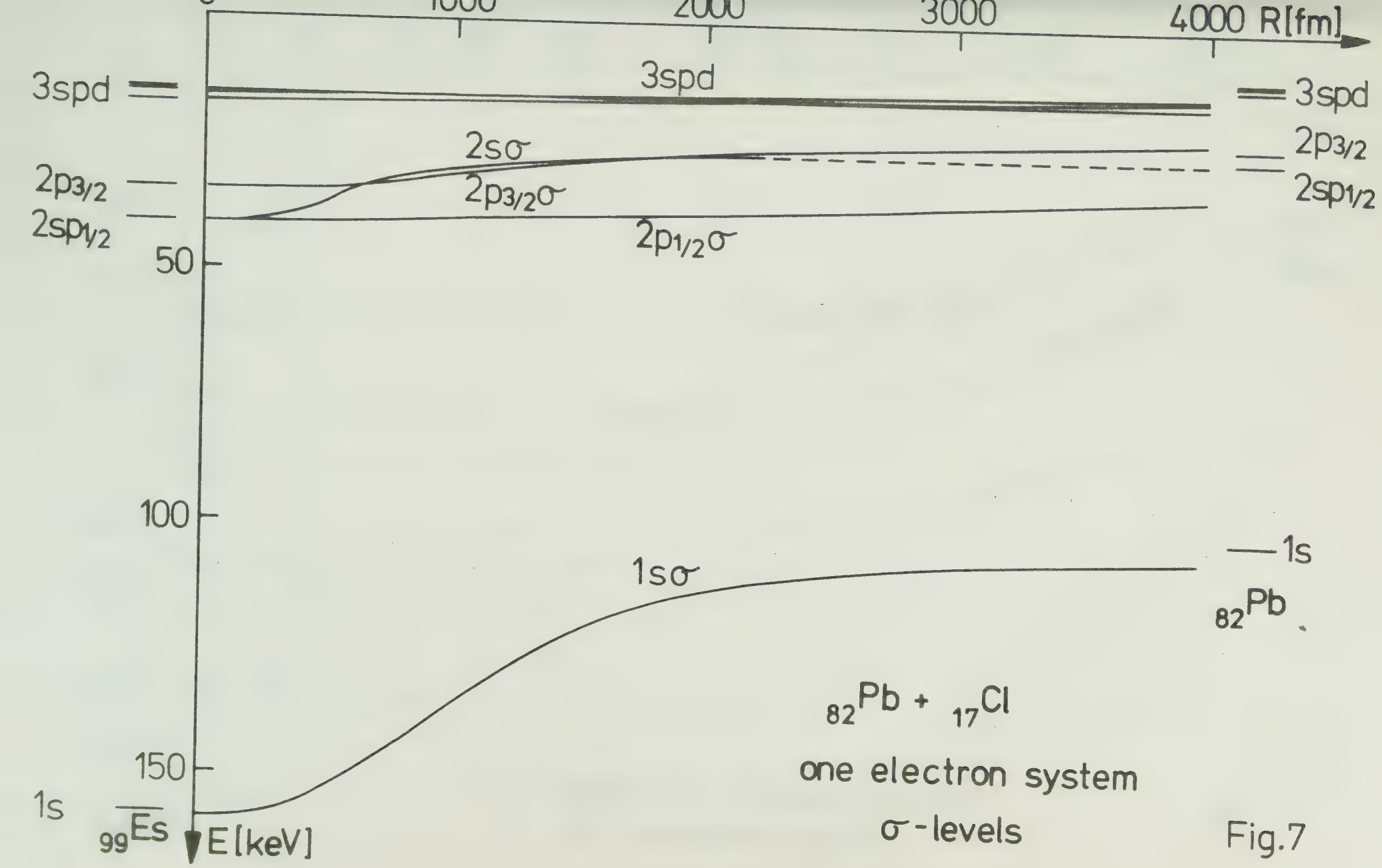

1000
2000
3000
4000 R[fm]
3spd
3spd
3spd
2sσ
2p3/2
2p3/2σ
2p3/2
2sp1/2
2sp1/2
2p1/2σ
50
100
1sσ
1s
82Pb
150
1s
99Es
E[keV]
82Pb + 17Cl
one electron system
σ-levels

Fig.7

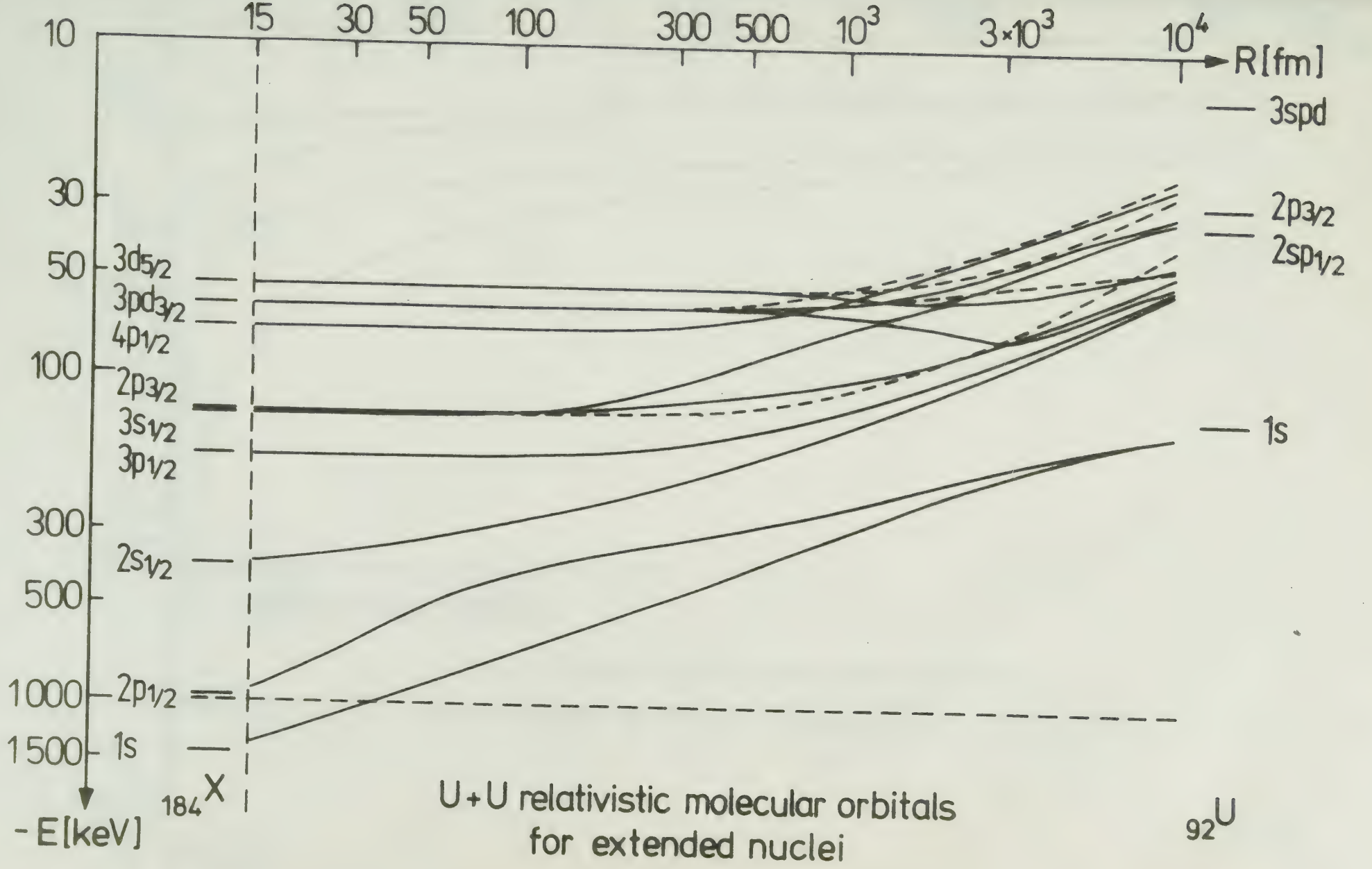
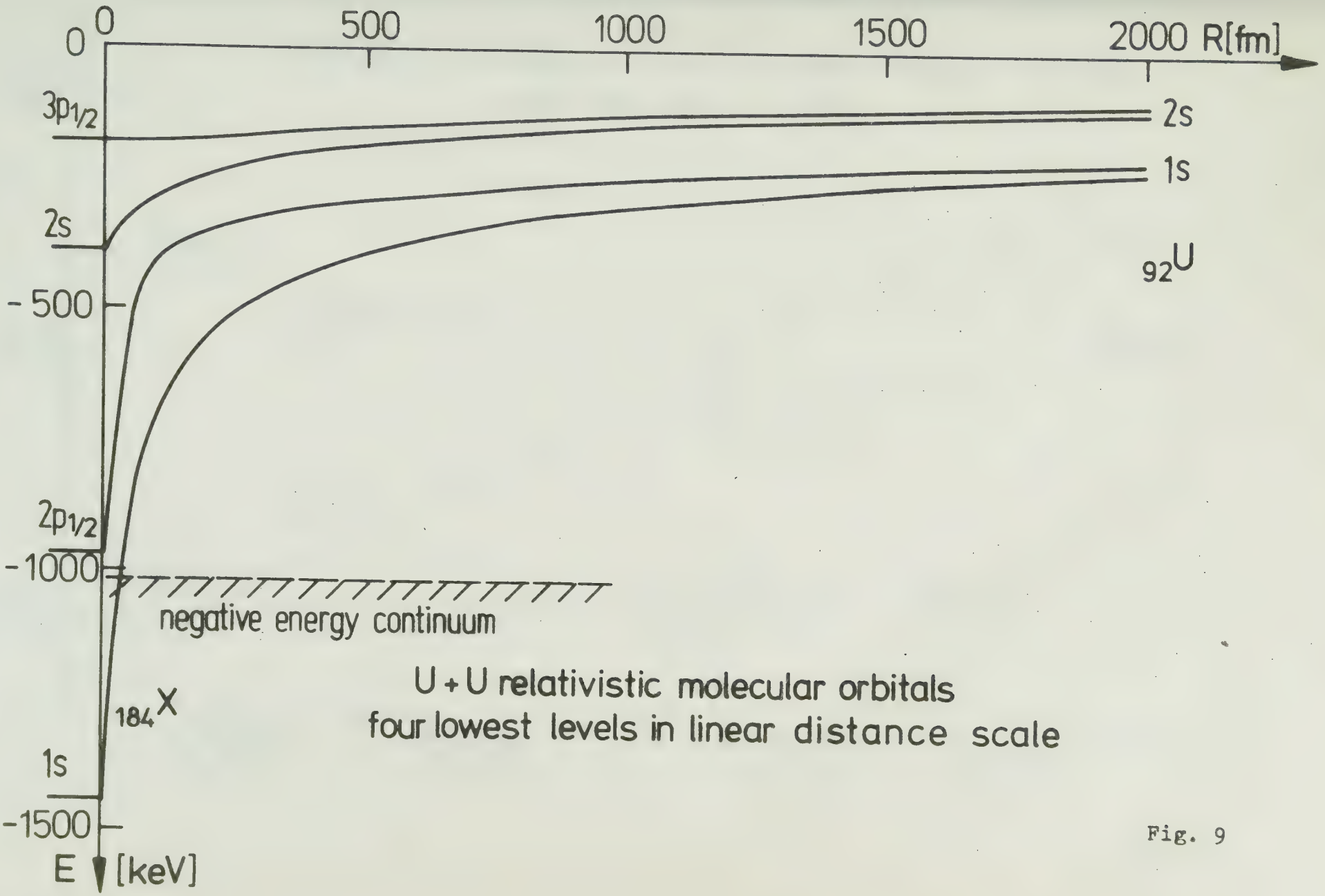

10
15
30
50
100
300
500
10^3
3×10^3
10^4
R[fm]
3spd
30
2p3/2
2sp1/2
50
3d5/2
3pd3/2
4p1/2
100
2p3/2
3s1/2
3p1/2
1s
300
2s1/2
500
1000
2p1/2
1500
1s
184X
92U
-E[keV]
U+U relativistic molecular orbitals
for extended nuclei

Fig. 8



U + U relativistic molecular orbitals
four lowest levels in linear distance scale

Fig. 9

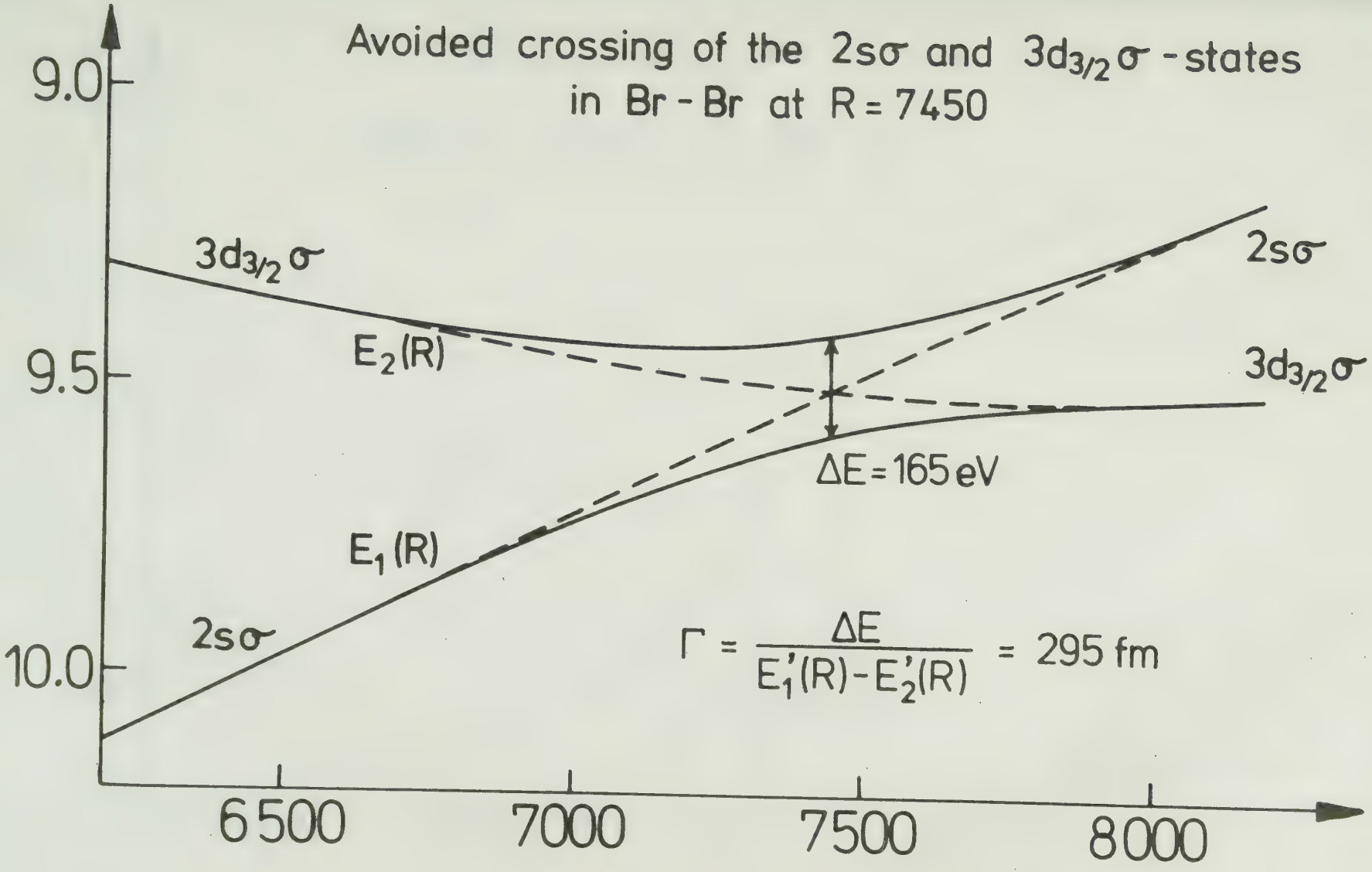
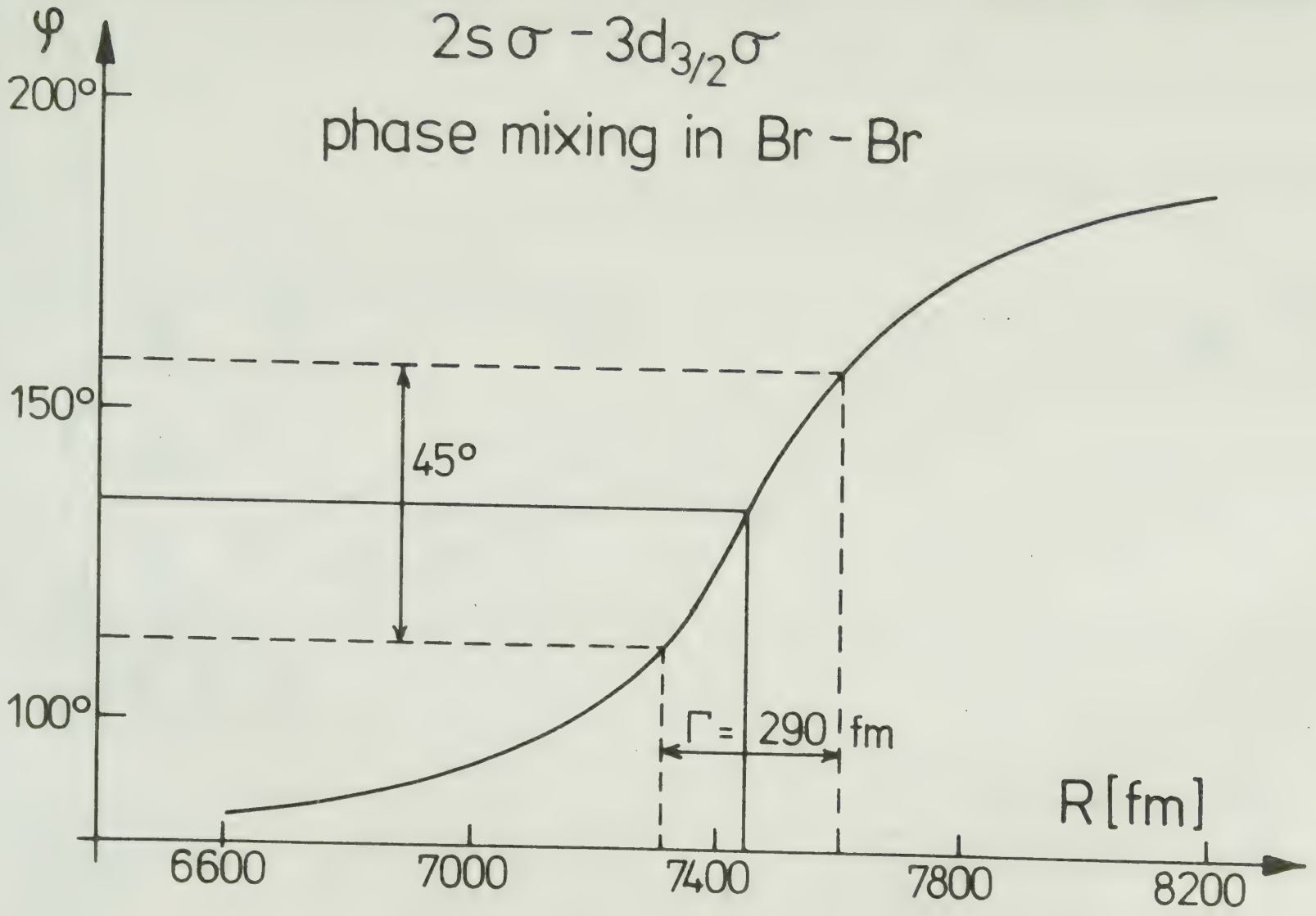

Avoided crossing of the 2sσ and 3d3/2σ - states
in Br - Br at R = 7450
9.0
9.5
10.0
3d3/2σ
2sσ
E2(R)
3d3/2σ
ΔE = 165 eV
E1(R)
2sσ
Γ = ΔE / (E1'(R) - E2'(R)) = 295 fm
6500
7000
7500
8000

Fig. 10



$2s\sigma - 3d_{3/2}\sigma$

phase mixing in Br - Br

Fig. 11

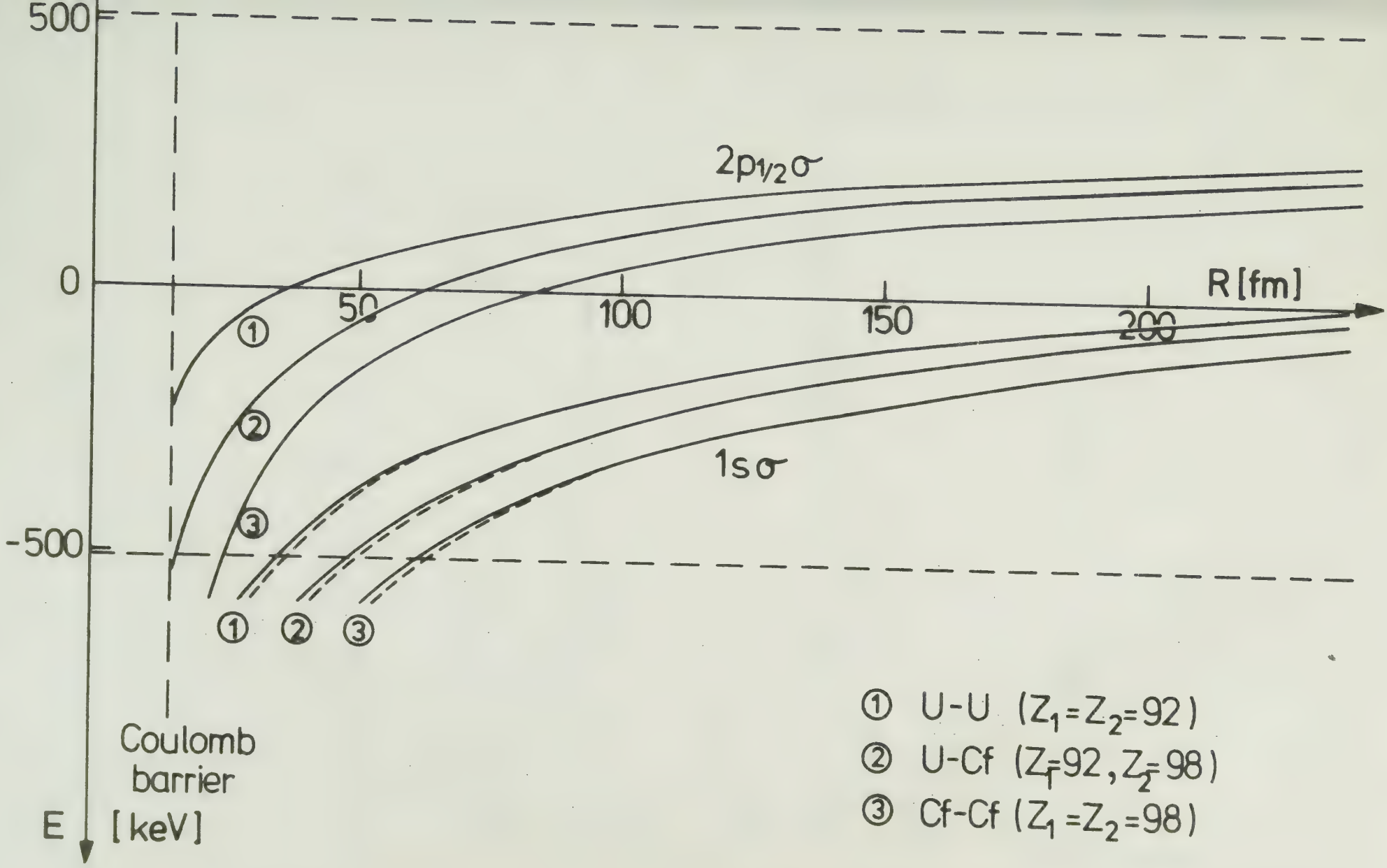

500
0
-500
2p1/2σ
1sσ
R [fm]
50
100
150
200
①
②
③
Coulomb barrier
E [keV]
① U-U (Z1=Z2=92)
② U-Cf (Z1=92, Z2=98)
③ Cf-Cf (Z1=Z2=98)

Fig.12

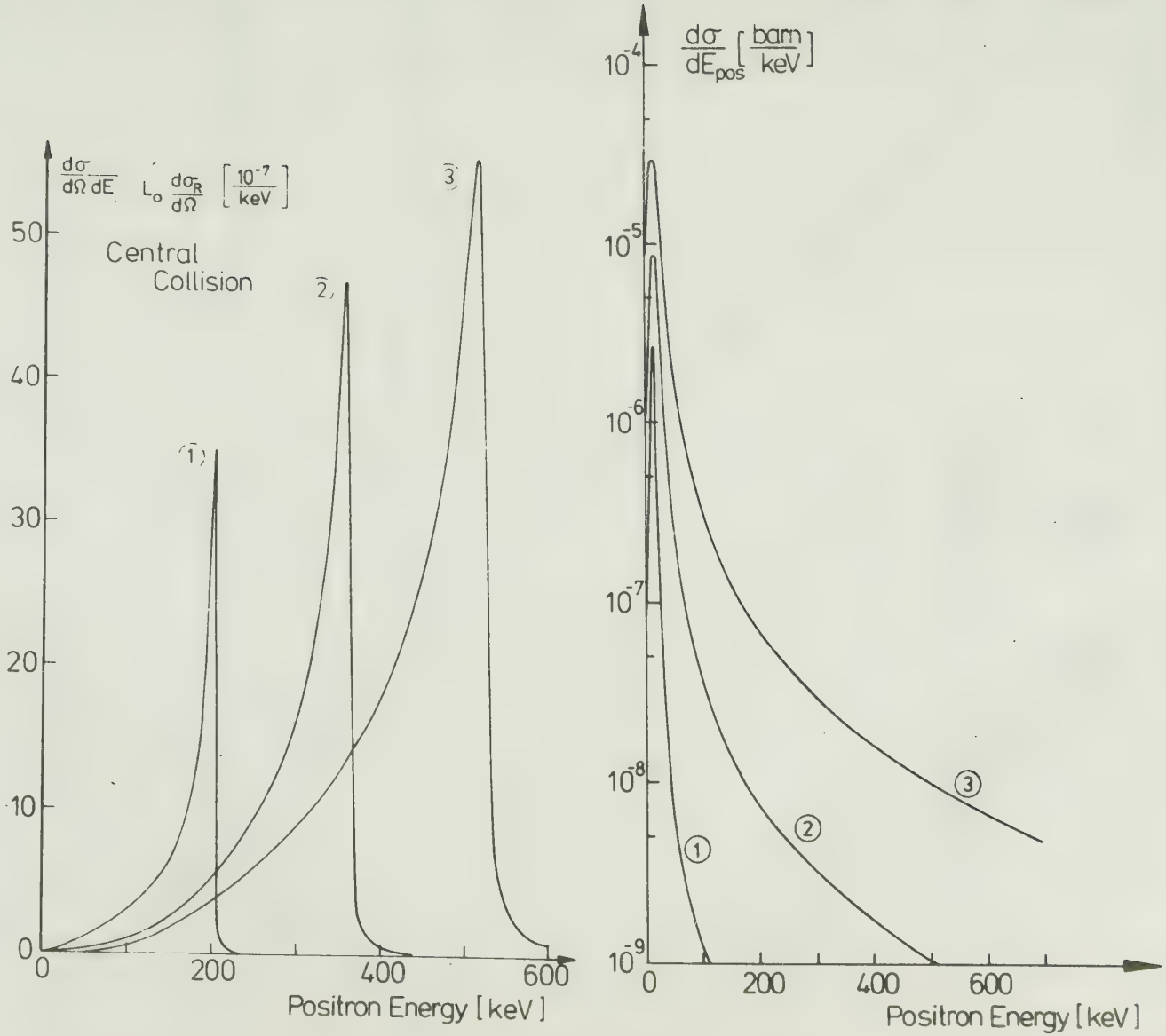

$\frac{d\sigma}{d\Omega\,dE}\ L_o\ \frac{d\sigma_R}{d\Omega}\ \left[\frac{10^{-7}}{keV}\right]$
Central Collision
50
40
30
20
10
0
0
200
400
600
Positron Energy [keV]
1
2
3
$\frac{d\sigma}{dE_{pos}}\left[\frac{barn}{keV}\right]$
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
0
200
400
600
Positron Energy [keV]
1
2
3

Fig.13

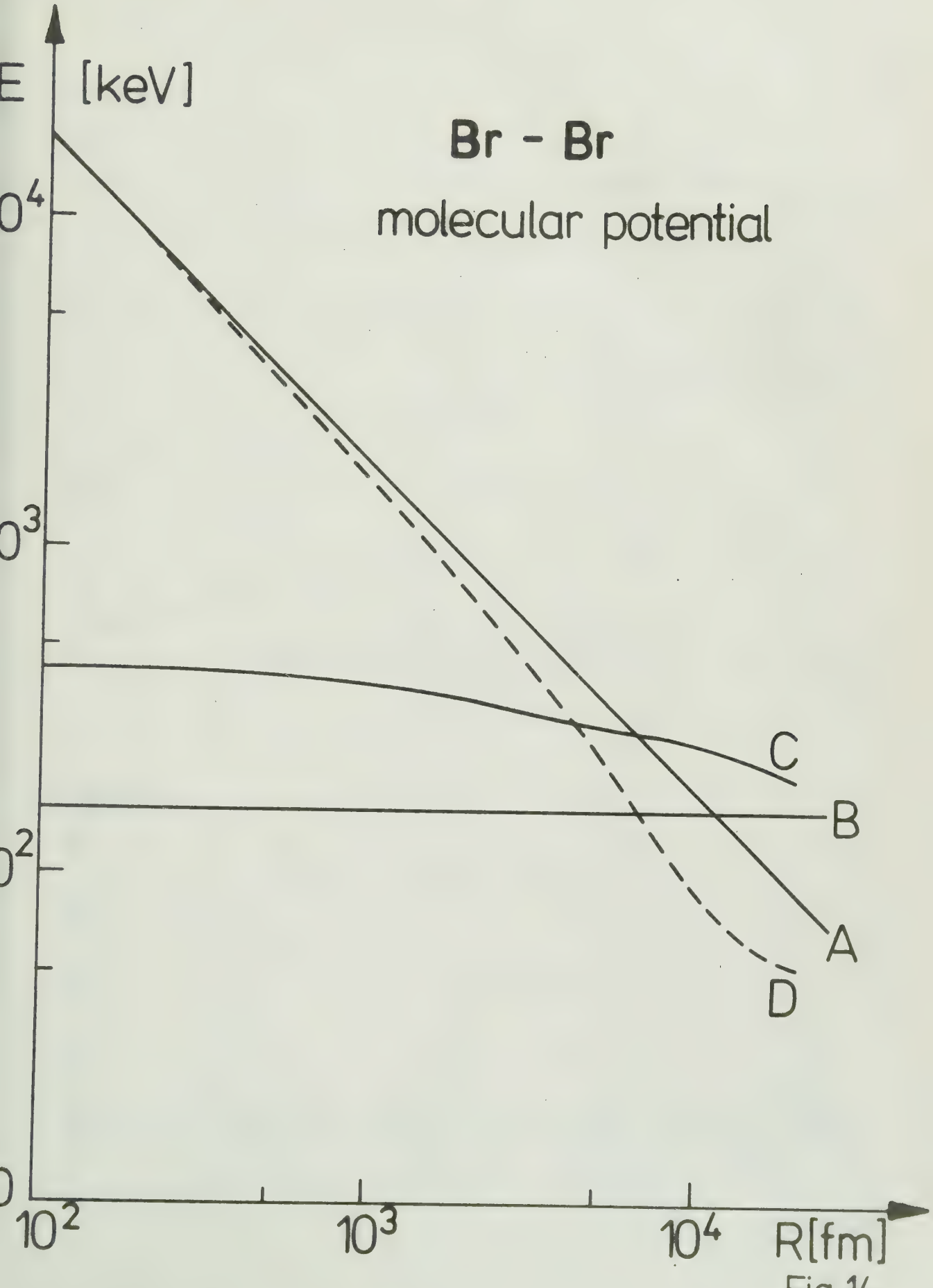
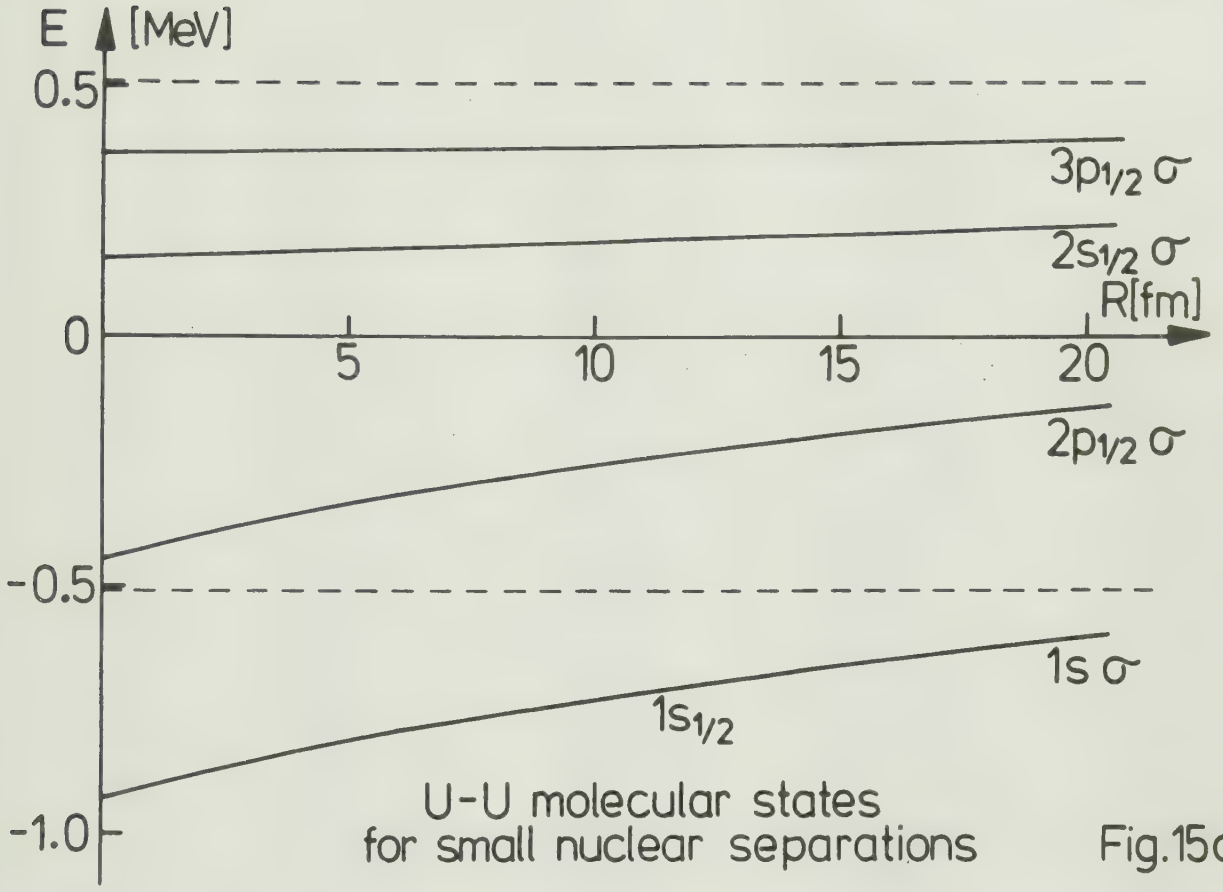

E [keV]
Br - Br
molecular potential
10^4
10^3
10^2
0
C
B
A
D
10^2
10^3
10^4
R[fm]

Fig.14



U-U molecular states
for small nuclear separations

Fig.15a

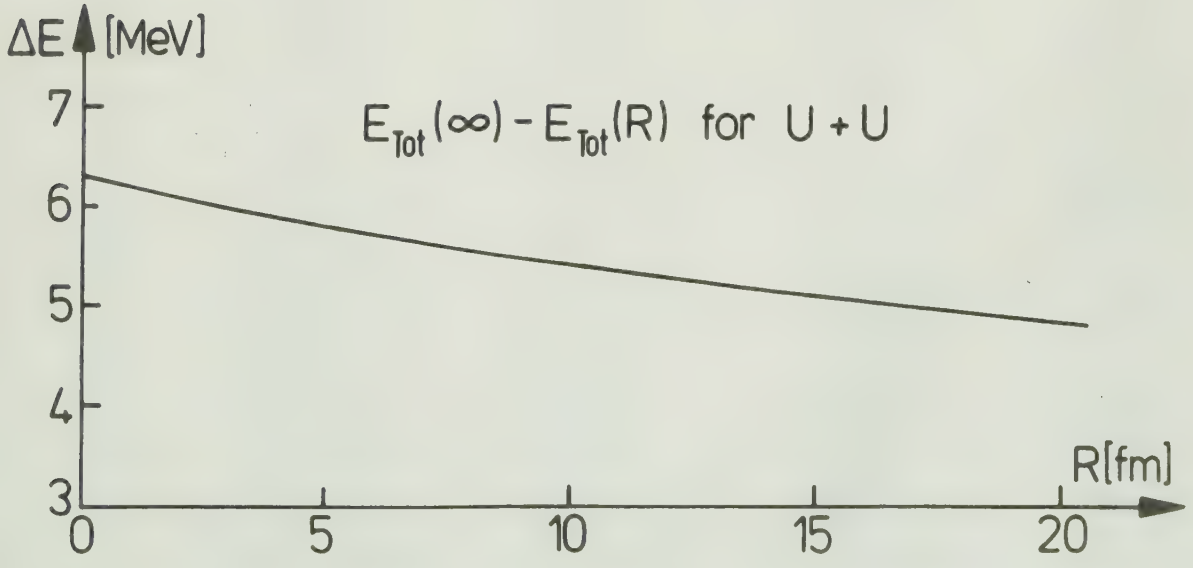


Fig.15b

Tab. 16(a)

Br + Br 1sσ -Niveau

R(fm)	200	500	1000	2000
	-71.2 KEV	-65.4 KEV	-57.7 KEV	-46.0 KEV
1	.86363-01	.17958+00	.26899+00	.35673+00
2	.15094-02	.65933-02	.13368-01	.21605-01
3	.36257-03	.12120-02	.23683-02	.29152-02
4	.10075-03	.32603-03	.63779-03	.10794-02
5	.33652-04	.10854-03	.21391-03	.35266-03
6	.00000	.00000	.00000	.00000
7	.00000	.00000	.00000	.00000
8	.00000	.00000	.00000	.00000
9	.00000	.00000	.00000	.00000
10	.00000	.00000	.00000	.00000
11	.16629-01	.40295-01	.71479-01	.10325+00
12	.23308-02	.85189-02	.16567-01	.28004-01
13	.57355-03	.22241-02	.44670-02	.70139-02
14	.18085-03	.70651-03	.14553-02	.31474-02
15	.68702-04	.24426-03	.54212-03	.11611-02
16	.00000	.00000	.00000	.00000
17	.00000	.00000	.00000	.00000
18	.00000	.00000	.00000	.00000
19	.00000	.00000	.00000	.00000
20	.00000	.00000	.00000	.00000
21	-.95869-02	-.26595-01	-.94220-01	-.20256+00
22	.22354-02	.79491-02	.14251-01	.28987-01
23	.46410-03	.18741-02	.38015-02	.84154-02
24	.12702-03	.54108-03	.11528-02	.33750-02
25	.43209-04	.17772-03	.37740-03	.11064-02
26	.00000	.00000	.00000	.00000
27	.00000	.00000	.00000	.00000
28	.00000	.00000	.00000	.00000
29	.00000	.00000	.00000	.00000
30	.00000	.00000	.00000	.00000
31	.00000	.00000	.00000	.00000
32	.00000	.00000	.00000	.00000
33	.00000	.00000	.00000	.00000
34	.00000	.00000	.00000	.00000
35	.00000	.00000	.00000	.00000
36	-.49759-03	-.25931-02	-.79424-02	-.21435-01
37	-.24250-04	-.15255-03	-.67179-03	-.28947-02
38	-.29590-05	-.19431-04	-.88164-04	-.27797-03
39	-.53747-06	-.36256-05	-.16864-04	-.78629-04
40	-.12471-06	-.86276-06	-.40935-05	-.18779-04
41	.00000	.00000	.00000	.00000
42	.00000	.00000	.00000	.00000
43	.00000	.00000	.00000	.00000
44	.00000	.00000	.00000	.00000
45	.00000	.00000	.00000	.00000
46	-.40560-03	-.26872-02	-.12370-01	-.39278-01
47	-.10435-04	-.80345-04	-.58289-03	-.28739-02
48	-.11707-05	-.91297-05	-.64849-04	-.23665-03
49	-.19953-06	-.15874-05	-.11183-04	-.59738-04
50	-.42111-07	-.34312-06	-.23976-05	-.12528-04

Tab. 16(b)

Br + Br 1sσ -Niveau

R(fm)	3500	5000	7000	10 000
	-36.0 KEV	-29.5 KEV	-24.5 KEV	-18.2 KEV
1	.38923+00	.39237+00	.35003+00	.37902+00
2	.25973-01	.21196-01	.21059-01	-.19970-01
3	.53623-02	.64307-02	.65693-02	-.78627-02
4	.18773-02	.26099-02	.32723-02	-.37753-02
5	.61188-03	.96600-03	.14081-02	-.15584-02
6	.00000	.00000	.00000	.00000
7	.00000	.00000	.00000	.00000
8	.00000	.00000	.00000	.00000
9	.00000	.00000	.00000	.00000
10	.00000	.00000	.00000	.00000
11	.17445+00	.21139+00	.25252+00	.28725+00
12	.37490-01	.40960-01	.47677-01	-.19901+00
13	.14439-01	.23832-01	.49712-01	-.81665-01
14	.64740-02	.96112-02	.18288-01	-.21684-01
15	.24731-02	.44654-02	.74480-02	-.78026-02
16	.00000	.00000	.00000	.00000
17	.00000	.00000	.00000	.00000
18	.00000	.00000	.00000	.00000
19	.00000	.00000	.00000	.00000
20	.00000	.00000	.00000	.00000
21	-.33912+00	-.43724+00	-.55694+00	-.18672+00
22	.52535-01	.87513-01	.20825+00	-.46428+00
23	.22415-01	.54642-01	.15504+00	-.27425+00
24	.90296-02	.13414-01	.26234-01	-.28792-01
25	.30593-02	.59305-02	.82724-02	-.80965-02
26	.00000	.00000	.00000	.00000
27	.00000	.00000	.00000	.00000
28	.00000	.00000	.00000	.00000
29	.00000	.00000	.00000	.00000
30	.00000	.00000	.00000	.00000
31	.00000	.00000	.00000	.00000
32	.00000	.00000	.00000	.00000
33	.00000	.00000	.00000	.00000
34	.00000	.00000	.00000	.00000
35	.00000	.00000	.00000	.00000
36	-.51314-01	-.81251-01	-.13991+00	-.88470-02
37	-.67965-02	-.86157-02	-.14553-01	-.15841-01
38	-.11899-02	-.26628-02	-.50963-02	-.75228-02
39	-.33133-03	-.61883-03	-.10745-02	-.16637-02
40	-.81054-04	-.18759-03	-.27581-03	-.44823-03
41	.00000	.00000	.00000	.00000
42	.00000	.00000	.00000	.00000
43	.00000	.00000	.00000	.00000
44	.00000	.00000	.00000	.00000
45	.00000	.00000	.00000	.00000
46	-.88590-01	-.13410+00	-.22028+00	.57897-01
47	-.73571-02	-.11132-01	-.21200-01	-.39599-01
48	-.10317-02	-.33777-02	-.89095-02	-.25233-01
49	-.25274-03	-.38064-03	-.60024-03	-.18600-02
50	-.54602-04	-.11446-03	-.11709-03	-.30984-03

Tab. 17(a)

Br + Br $2p_{3/2}\sigma$ -Niveau

R(fm)	200	500	1000	2000
	-16.5 KEV	-16.5 KEV	-16.4 KEV	-15.6 KEV
1	.00000	.00000	.00000	.00000
2	.00000	.00000	.00000	.00000
3	.00000	.00000	.00000	.00000
4	.00000	.00000	.00000	.00000
5	.00000	.00000	.00000	.00000
6	-.24032-01	-.65774-01	-.72779-01	-.36404-01
7	.36781-03	.10453-01	-.12214-01	-.54848-01
8	-.93469-03	-.19196-02	-.37070-02	-.43206-02
9	-.28305-03	-.58725-03	-.11979-02	-.20067-02
10	-.94151-04	-.20112-03	-.42792-03	-.70700-03
11	.00000	.00000	.00000	.00000
12	.00000	.00000	.00000	.00000
13	.00000	.00000	.00000	.00000
14	.00000	.00000	.00000	.00000
15	.00000	.00000	.00000	.00000
16	-.85920-02	-.17669-01	-.26575-01	-.29085-01
17	-.27733-02	-.72240-02	-.12889-01	-.16702-01
18	-.81791-03	-.22459-02	-.45925-02	-.56150-02
19	-.26342-03	-.76811-03	-.16087-02	-.24717-02
20	-.96249-04	-.28028-03	-.60793-03	-.90443-03
21	.00000	.00000	.00000	.00000
22	.00000	.00000	.00000	.00000
23	.00000	.00000	.00000	.00000
24	.00000	.00000	.00000	.00000
25	.00000	.00000	.00000	.00000
26	.00000	.00000	.00000	.00000
27	.00000	.00000	.00000	.00000
28	.00000	.00000	.00000	.00000
29	.00000	.00000	.00000	.00000
30	.00000	.00000	.00000	.00000
31	-.38657-02	-.22457-01	-.72452-01	-.17868+00
32	.52726-03	.28126-02	.94017-02	.29643-01
33	.29021-04	.14593-03	.47554-03	.92171-03
34	.48899-05	.24247-04	.80077-04	.23953-03
35	.10759-05	.52939-05	.17635-04	.52807-04
36	.00000	.00000	.00000	.00000
37	.00000	.00000	.00000	.00000
38	.00000	.00000	.00000	.00000
39	.00000	.00000	.00000	.00000
40	.00000	.00000	.00000	.00000
41	.21427-03	.97265-03	.23157-02	.28514-02
42	.28601-04	.15577-03	.55883-03	.16092-02
43	.44813-05	.25090-04	.94383-04	.19829-03
44	.90960-06	.51942-05	.20293-04	.62317-04
45	.22214-06	.12991-05	.52472-05	.15888-04
46	.00000	.00000	.00000	.00000
47	.00000	.00000	.00000	.00000
48	.00000	.00000	.00000	.00000
49	.00000	.00000	.00000	.00000
50	.00000	.00000	.00000	.00000

Tab. 17(b)

Br + Br $2p_{3/2}\sigma$ -Niveau

R(fm)	3500	5000	7000	10 000
	-14.0 KEV	-12.4 KEV	-11.0 KEV	-9.5 KEV
1	.00000	.00000	.00000	.00000
2	.00000	.00000	.00000	.00000
3	.00000	.00000	.00000	.00000
4	.00000	.00000	.00000	.00000
5	.00000	.00000	.00000	.00000
6	-.16303-01	-.75286-02	-.57853-02	-.13766-02
7	-.88270-01	-.12854+00	-.14310+00	-.14035+00
8	-.98898-02	-.23774-01	-.21968-01	-.18051-01
9	-.41728-02	-.78526-02	-.92583-02	-.82828-02
10	-.14600-02	-.32487-02	-.31212-02	-.29892-02
11	.00000	.00000	.00000	.00000
12	.00000	.00000	.00000	.00000
13	.00000	.00000	.00000	.00000
14	.00000	.00000	.00000	.00000
15	.00000	.00000	.00000	.00000
16	-.32431-01	-.56996-01	-.71169-01	-.92485-01
17	-.25792-01	-.42092-01	-.47385-01	-.52134-01
18	-.89496-02	-.17463-01	-.16157-01	-.16976-01
19	-.40168-02	-.73860-02	-.87949-02	-.98698-02
20	-.15405-02	-.34588-02	-.35676-02	-.42741-02
21	.00000	.00000	.00000	.00000
22	.00000	.00000	.00000	.00000
23	.00000	.00000	.00000	.00000
24	.00000	.00000	.00000	.00000
25	.00000	.00000	.00000	.00000
26	.00000	.00000	.00000	.00000
27	.00000	.00000	.00000	.00000
28	.00000	.00000	.00000	.00000
29	.00000	.00000	.00000	.00000
30	.00000	.00000	.00000	.00000
31	-.25729+00	-.38898+00	-.54523+00	-.79096+00
32	.39749-01	.60953-01	.92643-01	.13461+00
33	.23281-02	.85368-02	.12894-01	.19460-01
34	.59851-03	.16432-02	.34074-02	.48755-02
35	.13622-03	.44389-03	.72452-03	.10627-02
36	.00000	.00000	.00000	.00000
37	.00000	.00000	.00000	.00000
38	.00000	.00000	.00000	.00000
39	.00000	.00000	.00000	.00000
40	.00000	.00000	.00000	.00000
41	.28821-03	-.22522-02	-.18812-01	-.73810-01
42	.32506-02	.57818-02	.88372-02	.16161-01
43	.58760-03	.18914-02	.25184-02	.38601-02
44	.18037-03	.48921-03	.92150-03	.13573-02
45	.47288-04	.16050-03	.23724-03	.36449-03
46	.00000	.00000	.00000	.00000
47	.00000	.00000	.00000	.00000
48	.00000	.00000	.00000	.00000
49	.00000	.00000	.00000	.00000
50	.00000	.00000	.00000	.00000

ENERGY EIGENVALUES FOR THE TWO CENTRE DIRAC EQUATION Tab.

Z1 = 92.0 Z2 = 92.0 M = 0

SEPARATION OF THE CENTRES = 36.0 FERMI

STARTING ENERGY = -490000.0 EV
SCALING FACTOR A = 1.42701812

THE ENERGY EIGENVALUES REPRESENT THE TOTAL ELECTRON ENERGY

THE POTENTIAL IS DUE TO FINITE NUCLEI

1	15496788.50 EV	51	-22847855.50 EV
2	-495154.52 EV	52	-9196483.12 EV
3	2779168.62 EV	53	-5551384.69 EV
4	1154669.92 EV	54	-3396420.22 EV
5	446646.50 EV	55	-1921246.03 EV
6	1544497[illegible].87 EV	56	-28003414.50 EV
7	52[illegible]89.19 EV	57	-1[illegible]309[illegible].62 EV
8	155[illegible]495.41 EV	58	-386270[illegible].81 EV
9	3643740.87 EV	59	-6170707.67 EV
10	1121221.89 EV	60	-2108898.25 EV
11	359216[illegible].47 EV	61	-36236579.00 EV
12	5303244.06 EV	62	-12820127.62 EV
13	3471144.[illegible]1 EV	63	-7537095.37 EV
14	2112[illegible]92.[illegible]1 EV	64	-4419285.31 EV
15	1102017.27 EV	65	-2[illegible]42[illegible].[illegible]8 EV
16	2751829.28 EV	66	-3627574.00 EV
17	7800912.19 EV	67	-17006509.75 EV
18	453979[illegible].00 EV	68	-9574038.87 EV
19	279649[illegible].66 EV	69	-5156[illegible]2.[illegible]6 EV
20	23[illegible]517[illegible].[illegible]3 EV	70	-3345931.78 EV
21	4[illegible]2473.[illegible]2 EV	71	-28079367.50 EV
22	10373571.25 EV	72	-17086276.25 EV
23	7764632.00 EV	73	-9796516.62 EV
24	2736445.31 EV	74	-5353963.44 EV
25	-177466.78 EV	75	-1193739.36 EV
26	.00 EV	76	.00 EV
27	.00 EV	77	.00 EV
28	.00 EV	78	.00 EV
29	.00 EV	79	.00 EV
30	.00 EV	80	.00 EV
31	1611628.45 EV	81	-16512039.25 EV
32	4352873.19 EV	82	-9091271.50 EV
33	-82138.88 EV	83	-5[illegible]77[illegible].69 EV
34	1170634.70 EV	84	-3312[illegible]1[illegible].[illegible]4 EV
35	521513.13 EV	85	-1806900.31 EV
36	61[illegible]521[illegible].31 EV	86	-18699239.50 EV
37	439[illegible]37[illegible].12 EV	87	-10844499.25 EV
38	2[illegible]50632.41 EV	88	-6200372.00 EV
39	1593960.56 EV	89	-3[illegible]3839.62 EV
40	66375[illegible].99 EV	90	-2141517.50 EV
41	1[illegible]417612.37 EV	91	-22944148.50 EV
42	[illegible]115231.69 EV	92	-10859060.37 EV
43	3[illegible]05012.56 EV	93	-725223[illegible].12 EV
44	2[illegible]66806.55 EV	94	-43[illegible]52[illegible].62 EV
45	654361.66 EV	95	-2626364.59 EV
46	-6[illegible]09687.81 EV	96	-7117547.87 EV
47	-256899[illegible].94 EV	97	-3713[illegible]60.28 EV
48	-13273[illegible].80 EV	98	-2[illegible]31138.22 EV
49	-60982[illegible].16 EV	99	-160908[illegible].48 EV
50	1530877.62 EV	100	-305185[illegible].56 EV

Entscheidend für das Entstehen der vorliegenden Arbeit war die freundschaftliche Zusammenarbeit im Institut für Theoretische Physik in Frankfurt.

Insbesondere verdanke ich es meinem Lehrer, Prof. Dr. Walter Greiner, daß er mich zur Beschäftigung mit diesem Thema angeregt und mir die Bedeutung vieler auftretender Probleme bewußt gemacht hat.

Von unschätzbarem Wert waren für mich ferner die vielen fruchtbaren Diskussionen mit Herrn Dr. Johann Rafelski, Herrn Gerhard Soff und Dr. Kent Smith.

Meinen Dank möchte ich an dieser Stelle allen meinen Kollegen ausdrücken, die mir mit Rat und Tat weitergeholfen haben, besonders den Herren Heinrich Peitz, Peter Riesenfeldt und H.-J. Scheefer.

Frau Utschig danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen, Herrn Brose für deren Druck.

Für den Druck der Arbeit bin ich Herrn Wulf Lehmann zu großem Dank verpflichtet.

Das zentrale Recheninstitut der Universität hat die benötigte Rechenzeit zur Verfügung gestellt.

Zum Schluß möchte ich meinen Eltern und meiner Schwester für ihr Verständnis in den letzten Jahren und für mannigfache Unterstützung danken.

Bernd Müller

LEBENSLAUF

Am 8. Februar 1950 wurde ich in Markneukirchen in der DDR geboren. Im Jahre 1953 siedelte meine Mutter mit mir zu meinem in Frankfurt am Main lebenden Vater über. Hier besuchte ich zwischen April 1956 und März 1960 die Grundschule. Ab April ging ich in Frankfurt auf das Gymnasium Musterschule, an dem ich im Juni 1968 das Abitur ablegte. Seit Oktober 1968 studiere ich an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität zu Frankfurt am Main Physik und Mathematik. Im Juli 1970 bestand ich die Diplom-Vorprüfung, im Juni 1972 die Diplom-Hauptprüfung in Physik. Seitdem bin ich im Institut für Theoretische Physik als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig.

Meine akademischen Lehrer waren: Prof. G. Köthe, Dr. P. Dembowski, Prof. W. Greiner, Prof. W. Martienssen, Dr. A. Doiwa, Prof. G. Burde, Prof. W. Bundke, Prof. F. Stummel, Prof. M. Czerny, Prof. H. Müser, Prof. H. Bock, Prof. H. Dänzer, Prof. E. Schopper, Prof. G. Mauck, Prof. W. Franz, Prof. K. Stelzer, Prof. U. Gerhardt, Prof. H. Dinges, Dr. H. Radermacher, Prof. W. Scheid, Prof. C. Toepffer, Dr. J. Ferreiro-Alemparte, Prof. Goupil, Prof. R. Dreizler, Prof. H. Müller-Karpe, Prof. M. Reichert , Prof. R. Kiehl und Prof. K.-H. König.